



Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxyle et/ou d'alcoxyamines

Denis Belekian

► To cite this version:

Denis Belekian. Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxyle et/ou d'alcoxyamines. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10104 . tel-00871039

HAL Id: tel-00871039

<https://theses.hal.science/tel-00871039>

Submitted on 8 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre: 104-2012

Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 04 juillet 2012

par

M. Denis BELEKIAN
Ingénieur Polytech'Grenoble

**Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le
polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxy
et/ou d'alcoxyamines**

Directeur de thèse : M. Philippe CHAUMONT
Co-directeur de thèse : M. Emmanuel BEYOU
Co-directeur de thèse : M. Philippe CASSAGNAU

JURY :	M. Jean-Jacques ROBIN,	<i>Président</i>
	M. Daniel TATON,	<i>Rapporteur</i>
	M. René MULLER,	<i>Rapporteur</i>
	M. Jean-Jacques FLAT,	<i>Examineur</i>
	M. Yohann GUILLANEUF,	<i>Examineur</i>
	M. Denis BERTIN,	<i>Invité</i>
	M. Philippe CHAUMONT,	<i>Directeur de thèse</i>
	M. Emmanuel BEYOU,	<i>Co-directeur de thèse</i>
	M. Philippe CASSAGNAU,	<i>Co-directeur de thèse</i>

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. A. Bonmartin

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De Marchi

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

En rhéologie,

*le MFI est comme le nombril d'un top model, il ne faut pas
regarder seulement une partie mais l'ensemble de l'œuvre...*

VIP de l'IMP

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'université Claude Bernard Lyon 1, dans le cadre du projet ANR MODEM et sous la direction de Monsieur Philippe Chaumont.

Pour commencer, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Philippe Chaumont, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années, pour sa bonne humeur et son rire communicatif. Je lui suis très reconnaissant des enseignements scientifiques et méthodiques qu'il m'a transmis.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à mes co-encadrants de thèse que sont Messieurs Emmanuel Beyou et Philippe Cassagnau. Merci tout d'abord à Manu pour son soutien et ses conseils qu'il m'a prodigués au quotidien. Je tiens à souligner sa grande disponibilité et sa sympathie au cours des diverses réunions et des discussions football. Je remercie aussi sa « petite » famille pour leur accueil lors des dîners annuels fort sympathiques... Ensuite, je remercie chaleureusement LE rhéologue de notre laboratoire, Monsieur Philippe Cassagnau, que j'entends encore bramer ses thésards dans les couloirs, et dont je remercie également la famille pour les barbecues annuels.

Je ne peux m'empêcher de remercier les deux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer durant ma thèse, madame Nhien Bourquin et mademoiselle Clara Busawon qui ont fortement contribué à ses travaux.

Je suis particulièrement reconnaissant à tous les membres du projet MODEM sans qui un tel travail n'aurait pas pu être accompli. Merci à Messieurs Jean-Jacques Flat et Sébastien Quinebèche de l'entreprise Arkema pour l'intérêt tant scientifique qu'industriel qu'ils ont porté à ce travail. Merci à toute l'équipe de l'université de Provence d'Aix-Marseille pour son expertise dans le domaine des radicaux nitroxyle. Merci à l'équipe de l'université de Montpellier pour sa sympathie et l'intérêt qu'elle a eu pour mes travaux de recherche. Enfin, merci à Lyon Ingénierie pour son soutien financier.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Daniel Taton et René Muller en acceptant d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes de l'IMP@Lyon1 qui ont participé de près ou de loin à mes travaux. Je pense tout d'abord à Flavien Melis que je remercie pour son aide au laboratoire et pour les nombreuses discussions photographie. Je pense au service RMN et plus particulièrement à Fernande Boisson que je remercie pour toutes ses explications et son immense patience. Je pense également à Olivier Gain qui a été présent pour les soucis informatiques et les discussions moto. Merci à Thierry Tamet qui a été d'une grande aide en ce qui concerne les étuves et les pompes à vide... Enfin, un grand merci à Sylvie Novat et Nadia Ben Salem qui ont géré de main de maître tout ce qui est administratif.

Bien entendu, j'adresse un grand merci à tous les étudiants du laboratoire avec qui j'ai eu la chance de partager beaucoup de bons moments, notamment les soirées de Noël et la traditionnelle « pause croissant » du vendredi matin.

Un grand merci à ceux que j'ai rencontré grâce à cette thèse et qui sont aujourd'hui mes amis : Mathieu (« sparks will fly ») et Jessica, Julien (« juice link hat »), Kévin (« slab bridge »), Christelle et Ludovic (« ugly husband »), Emilie, Ramona, Julie, Mylène et Florence (merci tout particulier à toi de m'avoir fait découvrir ma nouvelle passion, le West Coast Swing). Merci également à Aline et Sébastien que j'avais déjà rencontré aux Etats-Unis est que j'ai eu le plaisir de retrouver à Lyon. Beaucoup de très bons moments passés ensemble resteront gravés dans ma mémoire...

Enfin, je ne peux terminer sans penser à mes proches. Merci à Camille d'avoir toujours été présente quand j'en avais besoin et de m'avoir supporté, notamment pendant la période de la rédaction... =)

Pour finir, je remercie les personnes sans qui je n'aurais jamais pu réussir : mes parents, mon frère et ma belle-sœur puis Manette, Patrick, Dédé et Jocelyne. Un immense MERCI à tous de m'avoir toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	7
INTRODUCTION	9
I. La modification chimique des polyoléfines par greffage radicalaire à haute température en voie fondu	11
I.1. Le procédé de greffage radicalaire par extrusion réactive	11
I.2. L'amorçage du greffage radicalaire	12
I.2.1. L'amorçage par rayonnement et l'amorçage ultrasonique.....	12
I.2.2. L'amorçage peroxydique.....	15
I.3. Les limites du système d'amorçage peroxydique	16
I.3.1. Les réactions secondaires dues à la polyoléfine.....	16
I.3.2. Les réactions secondaires dues à l'amorceur	18
II. Les paramètres d'influence du greffage radicalaire de monomères polaires sur polyoléfine à haute température en voie fondu	21
II.1. La nature chimique du polymère à greffer	21
II.2. La concentration des réactifs et leur ordre d'introduction.....	25
II.2.1. La concentration en monomère	25
II.2.2. La concentration en amorceur	29
II.2.3. L'ordre d'introduction.....	32
II.3. La température.....	34
II.4. La vitesse de rotation des vis, leur géométrie et le débit dans le cas de l'extrusion.....	37
II.4.1. La vitesse de rotation des vis et leur géométrie.....	37
II.4.2. Le débit.....	39
II.5. La présence de co-monomères.....	41
II.6. Alternatives afin d'améliorer le degré de greffage (scCO ₂ , dérivé du furane, réactif bromé) ..	42
III. Les radicaux nitroxyle.....	48
III.1. Potentiel des radicaux nitroxyle	48
III.2. Les radicaux nitroxyle en tant qu'abstracteur d'atome d'hydrogène	53
CONCLUSION.....	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60

CHAPITRE II.....	75
I. Caractéristiques des produits utilisés.....	77
I.1. Le polymère	77
I.2. Les réactifs	78
I.2.1. Le peroxyde	78
I.2.2. Les radicaux nitroxye	79
I.2.3. L'anhydride maléique.....	80
II. Techniques utilisées.....	81
II.1. Mélangeurs internes utilisés pour réaliser des mélanges homogènes dans le fondu	81
II.1.1. Le Rheomix 600	81
II.1.2. La mini-extrudeuse.....	82
II.2. Caractérisation des polymères et sous-produits de la réaction	84
II.2.1. Extraction liquide des sous-produits.....	84
II.2.2. Caractérisation des sous-produits solubles pas GC-MS	84
II.2.3. Caractérisation des polymères par spectroscopie RMN	85
II.2.4. Caractérisation des polymères par spectroscopie IR	86
II.2.5. Caractérisation des polymères par rhéologie dynamique	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	90

CHAPITRE III.....	93
INTRODUCTION.....	95
I. Capacité du radical nitroxy TEMPO à piéger les macroradicaux de PEBD en présence de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène.....	98
I.1. Etude rhéologique du PEBD et du mélange PEBD + L101.....	98
I.2. Influence du TEMPO sur les réactions d'abstraction d'atomes d'hydrogène et de réticulation du PEBD.....	100
I.2.1. Analyse rhéologique.....	101
I.2.2. Analyse quantitative par GC-MS.....	103
I.2.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN.....	105
II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en présence de TEMPO et de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène.....	109
II.1. Analyse rhéologique.....	109
II.2. Analyse quantitative par GC-MS.....	110
II.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN.....	110
II.4. Analyse qualitative et quantitative par IR.....	112
CONCLUSION.....	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	118

CHAPITRE IV	119
INTRODUCTION	121
I. Etude de l'influence du DPAIO sur la réaction de réticulation de PEBD en présence du peroxyde L101	123
I.1. Etude rhéologique du mélange PEBD + L101 + DPAIO	123
I.2. Analyse quantitative par GC-MS	126
I.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN	132
II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en présence de DPAIO et de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène	143
II.1. Analyse rhéologique	143
II.2. Analyse qualitative et quantitative par IR	144
CONCLUSION	147
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149

CHAPITRE V	151
INTRODUCTION	153
I. Etude de l'abstraction d'atome d'hydrogène de l'Acyl-PINO sur le PEBD	155
I.1. Etude du mélange PEBD + Acyl-PINO	155
I.2. Influence de l'addition de TEMPO dans le mélange PEBD + Acyl-PINO	165
II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en mini-extrudeuse en présence d'Acyl-PINO	171
II.1. Influence de la concentration en Acyl-PINO sur le taux d'AM greffé	171
II.2. Influence du temps de séjour à 190°C sur le taux d'AM greffé	175
II.3. Influence de la température sur le taux d'AM greffé pour un temps de séjour d'une heure	178
II.4. Influence de la température sur le taux d'AM greffé pour un temps de séjour de 7.5 minutes	181
II.5. Analyse GC-MS des extractibles	186
II.6. Etude du greffage d'AM sur le PEBD en présence d'autres alcoxyamines	190
II.6.1. Lauryl-PINO	190
II.6.2. Irgatec CR76	195
CONCLUSION	197
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	199
 CONCLUSION GENERALE	 201

INTRODUCTION GENERALE

La modification chimique des polyoléfines comme le poly(éthylène) ou le poly(propylène) est une opération souvent nécessaire à leur utilisation dans certaines applications industrielles. En effet, ces polymères sont construits à partir de motifs purement aliphatiques ce qui constitue un avantage indéniable pour leur conférer des propriétés d'inertie chimique dans le cas de certaines applications en médecine ou en agro-alimentaire. Par contre, si on souhaite une certaine interaction entre le polymère et un autre matériau, par exemple un colorant ou un support métallique, voire un autre polymère, l'absence de polarité constitue un obstacle.

Dans ce cas, il est souhaitable que la polyoléfine soit dotée d'une certaine quantité de fonctions polaires, ce qui peut résulter de sa synthèse, par exemple en élaborant un copolymère statistique d'éthylène et d'un monomère polaire. Certains copolymères conduisent ainsi à la préparation de produits commerciaux comme les copolymères éthylène/méthacrylate et éthylène/anhydride maléique. Il est alors nécessaire d'adapter les procédés industriels de synthèse des polyoléfines à ce type particulier de synthèse dans lesquelles on essaie d'associer des substances de polarité très différentes, ce qui n'est pas trivial, pour une production industrielle en tonnages forcément réduits par rapport à ceux de la polyoléfine de base. Ceci n'est pas sans conséquence sur le prix de ces polymères, mais aussi sur la diversité des produits que l'on peut préparer.

En effet, certains procédés de synthèse des polyoléfines ne permettent pas encore aujourd'hui, malgré des travaux de recherche intensifs, de préparer de manière générale de tels copolymères statistiques entre l'éthylène et les monomères polaires, notamment ceux basés sur l'utilisation de catalyseur organométalliques. Or, la structure des polyoléfines obtenues, et donc les propriétés d'usage de ces matériaux polymères, dépendent étroitement du procédé de polymérisation. La voie copolymère statistique ne permet donc pas d'accéder à toutes les familles de polyoléfines et donc à tous les usages potentiels de tels produits.

Une autre voie peut donc être préférée et/ou nécessaire qui consiste à utiliser une polyoléfine préparée de manière conventionnelle qui sera modifiée afin de lui conférer les propriétés de

polarité voulues, par un procédé de type « greffage ». Dans ces procédés, l'inertie chimique des polyoléfines pose immédiatement le problème de savoir quelles réactions utiliser pour agir sur un polymère qui ne comporte pas de « sites actifs ». Les procédés actuels de modification chimique des polyoléfines sont basés sur la création de tels « sites actifs » par voie radicalaire. Cette création nécessite une première étape d'abstraction d'atome d'hydrogène sur la chaîne macromoléculaire et donc la création de radicaux alkyle dans la chaîne elle-même.

Pour réaliser cette abstraction d'atome d'hydrogène, les procédés industriels utilisent des peroxydes organiques. Ces substances, qui sont utilisées conventionnellement comme amorceurs de polymérisation par voie radicalaire, se clivent sous l'action de la température ou de rayonnements pour donner naissance à des radicaux alcoxyle. En polymérisation radicalaire conventionnelle, ces radicaux alcoxyle sont utilisés pour initier, par addition sur le monomère, l'amorçage de la réaction de propagation. Dans le cas de la modification des polyoléfines, on fait appel à un autre comportement de ces radicaux alcoxyle, à savoir leur aptitude à agir comme abstracteur d'atome d'hydrogène sur les groupes méthylènes des polyoléfines.

L'utilisation de tels peroxydes présente certains avantages économiques et environnementaux. En effet, en choisissant des peroxydes se décomposant à haute température, il est possible de travailler en masse dans le polymère à l'état fondu, ce qui permet de travailler en l'absence de solvant et donc de diminuer, voire de supprimer l'émission de Composés Organiques Volatiles (COV).

De plus, ces modifications chimiques, effectuées industriellement dans des appareils permettant de transformer le polymère à l'état fondu tels que les extrudeuses, permettent la mise au point de procédés en continu que l'on appelle procédés « d'extrusion réactive ». Ce sont des procédés très adaptés à la production industrielle qui mettent cependant en œuvre des appareils parfaitement utilisables en laboratoire (extrudeuses, ou, pour des volumes de matière plus petits, mini-extrudeuses). On peut également utiliser des procédés « batch » comme les mélangeurs internes.

Cependant, ces procédés de modification par voie radicalaire présentent aussi des inconvénients. En effet, comme nous venons de le voir, les radicaux alcoxyle générés par la

décomposition des peroxydes sont très réactifs et susceptibles de s'engager dans toutes réactions secondaires de transfert d'hydrogène ou d'addition sur les composés présents dans le milieu réactionnel (y compris le peroxyde lui-même). De plus, leur évolution intramoléculaire génère elle-même des radicaux alkyle, eux-mêmes susceptibles de donner le même type de réactions secondaires. Enfin, même quand les radicaux alcoyle conduisent à la réaction attendue d'abstraction d'atome d'hydrogène sur le squelette polyoléfinique, les macroradicaux ainsi formés sont eux-mêmes susceptibles d'évoluer indépendamment des réactions de greffage souhaitées par des réactions n'impliquant que des macroradicaux à savoir les réactions de β -scission dans le cas du polypropylène ou de réticulation consécutives à des réactions de recombinaison dans le cas du polyéthylène.

D'autres réactions secondaires sont possibles. Par exemple, pour les réactions de greffage mettant en jeu un polymère, un monomère et un peroxyde, la possibilité que ces radicaux alcoyle réagissent sur toutes les substances présentes dans le milieu réactionnel implique donc également des réactions d'amorçage ou de transfert sur le monomère servant au greffage, ce qui se traduit généralement par la formation d'homopolymère dont la présence nuit gravement aux propriétés finales du matériau et au rendement de greffage.

En résumé, la **chimiosélectivité** de ces réactifs peroxydiques est faible, et le fait de devoir travailler à haute température pour fondre le polymère ne fait qu'aggraver la situation. Un schéma réactionnel exhaustif de ce que pourrait être le « greffage » d'un monomère polaire sur une polyoléfine à l'aide d'un peroxyde contient potentiellement des dizaines de réactions à considérer dont les constantes de vitesse, mêmes relatives, sont mal connues d'autant plus qu'elles se déroulent à des températures élevées pour lesquelles les données de la littérature sont le plus souvent inexistantes.

L'objectif scientifique et technologique clé de cette thèse qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR MODEM (MODification chimique des polyoléfines à l'Etat fondu et en Machine), avec comme partenaire industriel l'entreprise Arkema et comme partenaires universitaires les universités de Marseille (Laboratoire de Chimie de Provence) et de Montpellier (Institut Charles Gerhardt), est d'essayer d'améliorer ce problème de chimiosélectivité des amorceurs peroxydiques à travers deux stratégies complémentaires, mettant toutes les deux en œuvre des substances abondamment étudiées ces dernières années que sont les radicaux nitroxy.

Ces composés, qui sont en fait des radicaux nitroxy plus ou moins stables à température ambiante, sont conventionnellement utilisés comme pièges à radicaux en chimie organique radicalaire afin de permettre l'identification des radicaux formés au cours d'une réaction radicalaire. En effet, ils se recombinent à température modérée avec tous radicaux alkyle formés dans le milieu réactionnel pour donner une alcoxyamine elle-même stable. Toutefois, cette recombinaison n'est pas irréversible mais est en fait un équilibre chimique dont la constante dépend de la température. A plus haute température, l'alcoxyamine peut se dissocier pour redonner naissance au radical alkyle et au radical nitroxy.

Cet équilibre est tout à fait comparable à l'équilibre « paire d'ion associée »/« paire d'ion dissociée » de la polymérisation anionique vivante et l'utilisation de radicaux nitroxy est donc à la base de ce que l'on nomme "la polymérisation radicalaire contrôlée" où ils interviennent comme agent de terminaison réversible.

La stratégie de base de MODEM est l'utilisation de ces substances pour essayer d'améliorer la chimiosélectivité des réactions de greffage d'un monomère polaire sur les polyoléfines. A priori, les radicaux nitroxy devraient effectivement intervenir dans le processus complexe de greffage en piégeant de manière plus ou moins réversible les radicaux présents. Dans cette approche, le radical nitroxy est utilisé de manière complémentaire à un peroxyde conventionnel.

Une deuxième approche est l'utilisation de radicaux nitroxy capables d'effectuer par eux-mêmes la réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène. Toutefois, ces radicaux nitroxy sont instables aux températures où l'on veut les utiliser et sont donc ajoutés au milieu réactionnel sous forme d'alcoxyamines. Globalement, le résultat est donc le même que celui de l'utilisation de peroxydes conventionnels, avec la différence de l'absence des radicaux alkyle (eux-mêmes issus de l'évolution intramoléculaire du radical alcoyle) et d'une diminution du nombre de réactions secondaires possibles comme l'addition du radical nitroxy sur le monomère de greffage.

Pour effectuer cette étude il reste à choisir le système sur lequel porteront nos efforts. En concertation avec l'entreprise Arkema, nous avons choisi d'étudier ces deux stratégies sur un cas bien connu de notre partenaire industriel, à savoir le greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène, dans lequel toutes les réactions secondaires souhaitables (du point de vue de

l'étude) sont présentes et viennent perturber les propriétés finales du matériaux. Ainsi, l'enjeu académique que représente notre étude se double d'un enjeu industriel tout aussi intéressant.

Cependant, ce sont bien entendu toutes les polyoléfinés, voire tous les thermoplastiques, qui sont en fait potentiellement la cible de notre étude.

Le présent mémoire est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont présentés un état des lieux de la modification chimique des polyoléfinés par greffage radicalaire à haute température en milieu fondu ainsi que les diverses utilisations des radicaux nitroxyle.

Après une description des matériaux et méthodes utilisés pour ces travaux dans le deuxième chapitre, le troisième et le quatrième chapitre présentent l'étude du greffage radicalaire d'anhydride maléique sur le polyéthylène basse densité (PEBD) en voie fondu, en présence d'un peroxyde (L101) et d'un radical nitroxyle (TEMPO ou DPAIO). Dans ce chapitre, l'idée est d'étudier la fonction de piège à radicaux des radicaux nitroxyle afin de limiter les réactions secondaires telle que la réaction de réticulation du polyéthylène, communément rencontrée lors de son greffage radicalaire en présence d'un monomère et de radicaux peroxyde.

Enfin, le cinquième chapitre concerne le greffage radicalaire d'anhydride maléique sur le polyéthylène basse densité en voie fondu en présence d'Acyl-PINO, utilisé comme abstracteur d'atome d'hydrogène. Le but ici est donc de substituer l'utilisation du peroxyde L101 par l'alcoxyamine Acyl-PINO c'est-à-dire d'évaluer sa capacité d'abstraction d'atomes d'hydrogène sur le PEBD. Plus généralement, le challenge est de parvenir à greffer de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en modifiant le moins possible ses propriétés rhéologiques.

CHAPITRE I:
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION.....	9
I. La modification chimique des polyoléfines par greffage radicalaire à haute température en voie fondu.....	11
I.1. Le procédé de greffage radicalaire par extrusion réactive	11
I.2. L'amorçage du greffage radicalaire	12
I.2.1. L'amorçage par rayonnement et l'amorçage ultrasonique	12
I.2.2. L'amorçage peroxydique	15
I.3. Les limites du système d'amorçage peroxydique	16
I.3.1. Les réactions secondaires dues à la polyoléfine.....	16
I.3.2. Les réactions secondaires dues à l'amorceur	18
II. Les paramètres d'influence du greffage radicalaire de monomères polaires sur polyoléfine à haute température en voie fondu	21
II.1. La nature chimique du polymère à greffer	21
II.2. La concentration des réactifs et leur ordre d'introduction.....	25
II.2.1. La concentration en monomère	25
II.2.2. La concentration en amorceur	29
II.2.3. L'ordre d'introduction.....	32
II.3. La température	34
II.4. La vitesse de rotation des vis, leur géométrie et le débit dans le cas de l'extrusion.....	37
II.4.1. La vitesse de rotation des vis et leur géométrie	37
II.4.2. Le débit	39
II.5. La présence de co-monomères	41
II.6. Alternatives afin d'améliorer le degré de greffage (scCO ₂ , dérivé du furane, réactif bromé)	42
III. Les radicaux nitroxyle	48
III.1. Potentiel des radicaux nitroxyle	48
III.2. Les radicaux nitroxyle en tant qu'abstracteur d'atome d'hydrogène	53
CONCLUSION	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60

INTRODUCTION

La recherche et le développement dans le domaine des polymères ont progressivement changé d'orientation au cours des dernières décennies. En effet, il existe une importante réduction du nombre de nouveaux polymères introduits sur le marché et un besoin permanent d'améliorer les propriétés physiques et chimiques des polymères déjà existants. Ce besoin actuel contribue au développement de techniques telle que la modification chimique in situ d'un polymère afin d'améliorer certaines de ses propriétés. Parmi les techniques de modification chimique, le greffage des polyoléfines par un monomère polaire a reçu une attention particulière du fait du grand nombre d'applications potentielles^[1-4]. En effet, le greffage d'un monomère polaire peut améliorer l'adhésion et la compatibilité des polymères apolaires que sont les polyoléfines avec les substrats polaires (polyamides, polyesters, verre, métaux et papier)^[5-11].

Ce greffage peut être réalisé en solution dans un solvant inerte ou en phase solide mais d'un point de vue économique et environnemental, la technique privilégiée est le greffage direct du monomère sur la polyoléfine en voie fondu, procédé dit « d'extrusion réactive » lorsqu'il est réalisé en extrudeuse. En effet, ce procédé permet de ne pas utiliser de solvant et représente un moyen à la fois continu et rapide (temps de réaction de l'ordre de la minute) de modifier chimiquement une polyoléfine. Cependant, la faible réactivité des chaînes hydrocarbonées des polyoléfines limite les moyens de modification chimique à la voie radicalaire. Il est ainsi nécessaire de travailler à haute température et d'utiliser des radicaux (provenant généralement de la décomposition thermique d'un peroxyde) ce qui rend la réaction de greffage non-sélective. Des réactions secondaires telles que la réticulation dans le cas du polyéthylène (PE), la β -scission dans le cas du polypropylène (PP) et la formation d'homopolymère accompagnent donc généralement la réaction de greffage ce qui peut endommager la structure chimique des polyoléfines et donc modifier leurs propriétés^[1-3,12-17]. Cette réaction d'homopolymérisation dépend naturellement du monomère utilisé puisque tous les monomères n'homopolymérisent pas aussi facilement.

Les monomères vinyliques, comme l'anhydride maléique (AM) et ses dérivés, ont une température plafond basse et sont moins sujets à des réactions d'homopolymérisation que les acrylates^[1]. Les polyoléfines greffées AM ont ainsi trouvé beaucoup d'applications commerciales en tant qu'agent inter-facial dans les mélanges de polymères, dans les composites ou encore dans les feuilles de papier multicouches^[3,12,14,18,19], et ce malgré tous les problèmes rencontrés lors de leur synthèse en voie fondu par greffage radicalaire.

L'objectif de notre étude est donc d'évaluer la capacité des radicaux nitroxyle en termes d'abstraction d'atome d'hydrogène sur polyoléfines et de contrôle/suppression de ces réactions secondaires lors du greffage d'AM sur polyoléfines, notamment le polyéthylène basse densité (PEBD), en milieu fondu. Nous pourrions pour cela substituer l'utilisation d'un peroxyde par un radical nitroxyle ou utiliser un mélange peroxyde/radical nitroxyle afin d'améliorer le contrôle des réactions secondaires et donc d'améliorer le contrôle des propriétés du polymère obtenu.

La première partie de cette étude bibliographique traite, d'un point de vue général, du procédé de modification chimique des polyoléfines par greffage radicalaire à haute température en voie fondu. La deuxième partie décrit l'influence des différents paramètres expérimentaux mis en place lors du greffage radicalaire d'un monomère polaire sur polyoléfine. Enfin, la dernière partie décrit les principaux radicaux nitroxyle susceptibles de favoriser une réaction d'abstraction d'atomes d'hydrogène pour remplacer les peroxydes lors d'une réaction de greffage radicalaire sur polyoléfine.

I. La modification chimique des polyoléfines par greffage radicalaire à haute température en voie fondu

Traditionnellement, la voie la plus utilisée industriellement afin de modifier chimiquement une polyoléfine, telle que le polyéthylène ou le polypropylène, consiste à fondre le polymère à haute température dans une extrudeuse, cette dernière jouant ainsi le rôle de réacteur continu. Ce procédé, appelé « extrusion réactive », est en fait la réalisation simultanée de l'extrusion et de réactions chimiques, tout en évitant l'usage de solvants. Il est ainsi possible de réaliser une réaction de greffage radicalaire sur une polyoléfine à haute température en extrudeuse afin de lui apporter de nouvelles propriétés.

I.1. Le procédé de greffage radicalaire par extrusion réactive

L'utilisation d'une extrudeuse en tant que réacteur présente plusieurs contraintes. En effet, l'extrudeuse impose des temps de séjour pour la réaction relativement courts, de l'ordre de la minute. La cinétique doit donc être suffisamment rapide pour que le procédé soit économiquement viable. De plus, la dissipation visqueuse, due au cisaillement, est telle que la température de la matière est rarement équivalente à la température de consigne.

L'extrusion réactive permet le greffage sur des polyoléfines de nombreux monomères, tels que l'AM^[13,20-25] et des esters méthacryliques^[26]. Dans ce type de réaction, la qualité du mélange joue un rôle crucial. Le mélange de petites molécules dans un polymère fondu de haute viscosité est en général limité par la diffusion des composants. En effet, selon Cassagnau et coll.^[27,28], lorsque le rapport des viscosités (<1) est inférieur au rapport critique 10^{-3} , le monomère de faible viscosité va favoriser le glissement du polymère fondu. C'est en fait la diffusion du monomère dans le polymère fondu qui va permettre d'augmenter le rapport des viscosités, jusqu'à dépasser le rapport critique.

Ainsi, il est essentiel pour le greffage radicalaire sur polyoléfine que l'extrudeuse possède des sections de mélange intense, afin de présenter le maximum de surface de polymère aux agents

de greffage, c'est-à-dire à l'amorceur et au monomère, pour favoriser la diffusion. En général, le monomère à greffer est injecté dans le polymère fondu, dans des conditions où de grandes surfaces de polymère sont exposées au greffage.

En conclusion, l'extrusion réactive est une technologie adaptée à la réaction de greffage sur polyoléfine, entre autre par sa capacité de mélange intense. Toutefois, certaines contraintes, notamment de temps et de température, illustrent parfaitement toute la difficulté à allier la chimie et le procédé sur les propriétés du matériau final. D'autres paramètres d'influence que la température sont alors à prendre en compte: le design et la vitesse de rotation des vis, le débit ou plus classiquement les concentrations des divers réactifs.

I.2. L'amorçage du greffage radicalaire

I.2.1. L'amorçage par rayonnement et l'amorçage ultrasonique

Une première technique utilisable afin d'amorcer une réaction de greffage radicalaire est l'amorçage par rayonnement. Martinez et coll.^[29] ont montré qu'il est possible de réaliser une irradiation UV du PE en milieu oxydant avant la réaction de greffage dans le but de modifier la surface du polymère à l'état solide puisque les groupes d'oxydation formés (hydroxy et hydroperoxydes) pendant l'irradiation UV sont réactifs à plus haute température en présence d'AM. Cette voie permet donc de ne plus utiliser de peroxyde organique mais nécessite cependant d'être optimisée (à l'heure actuelle, degré de greffage inférieur à 0.5% en masse)^[29].

Martinez et coll.^[30] ont également réalisé une pré-irradiation UV (à différentes doses c'est-à-dire à différents temps d'exposition avec une gamme d'émission de 290-390 nm) de polyéthylène haute densité (PEHD) avant le greffage de celui-ci avec de l'AM en extrudeuse bi-vis. Des changements visibles dus à la pré-irradiation UV des PEHD (12h, 24h ou 48h d'exposition) ont été mis en évidence par la formation de groupes hydroperoxydes. Le degré de greffage d'AM sur le PEHD pré-irradié et la teneur en gel augmentent quand le temps d'exposition à l'UV augmente (Figure 1).

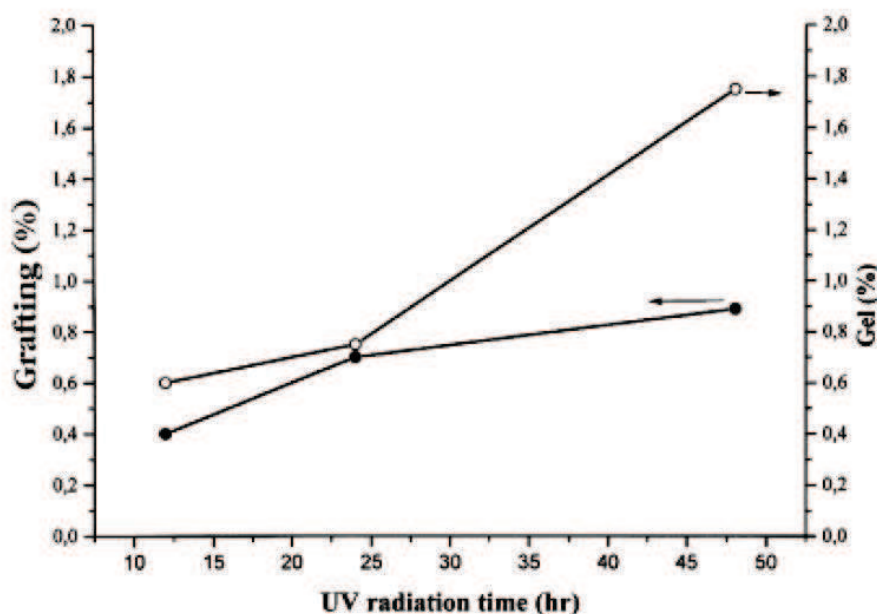


Figure 1: Taux de greffage et quantité de gel du PEHD greffé AM en fonction du temps de pré-irradiation UV^[30]

Les résultats obtenus montrent qu'en utilisant une pré-irradiation du PE avant le greffage on obtient un comportement similaire à celui obtenu lorsque l'on utilise un peroxyde: on obtient 1% de greffage en utilisant un peroxyde contre 0.8% avec une pré-irradiation UV. La présence d'AM dans la chaîne de PEHD augmente alors la température de cristallisation, diminue la température de fusion et diminue le taux de cristallinité des produits greffés par rapport au PE original (Tableau 1)^[30].

Tableau 1: Températures de cristallisation et de fusion avant et après le greffage du PEHD par de l'AM via une pré-irradiation UV et un amorçage à l'aide d'un peroxyde^[30]

Material	Original	12 h of UV and MAH	24 h of UV and MAH	48 h of UV and MAH	Peroxide and MAH
Crystallization temperature (°C)	121.1	121.5	121.9	122.1	122.2
Fusion temperature (°C)	133.7	130.3	130.5	130.4	131.0

L'AM se greffe sur la chaîne de PEHD pré-irradiée sous forme d'unité monomère parce qu'aucune trace d'AM polymérisé n'a été trouvée. Ces résultats indiquent donc clairement que le PEHD dégradé sous rayonnement UV pourrait remplacer les peroxydes dans des conditions d'irradiation optimisées^[30].

Une autre alternative pour l'étape d'amorçage est d'utiliser un amorçage ultrasonique. Zhang et coll.^[31] ont étudié la fonctionnalisation de PEHD, de PE linéaire basse densité (LLDPE), de

PP et de copolymère éthylène-propylène avec de l'AM à l'état fondu à l'aide d'un amorçage ultrasonique. Cela consiste principalement en une scission de chaîne sous une irradiation ultrasonique, suivie par une réaction de fin de chaîne des macroradicaux formés avec l'AM, et enfin une réaction de terminaison entre le radical succinyle formé et les macroradicaux ou les radicaux H^\bullet à travers une réaction de recombinaison ou une réaction de type dismutation (Figure 2).

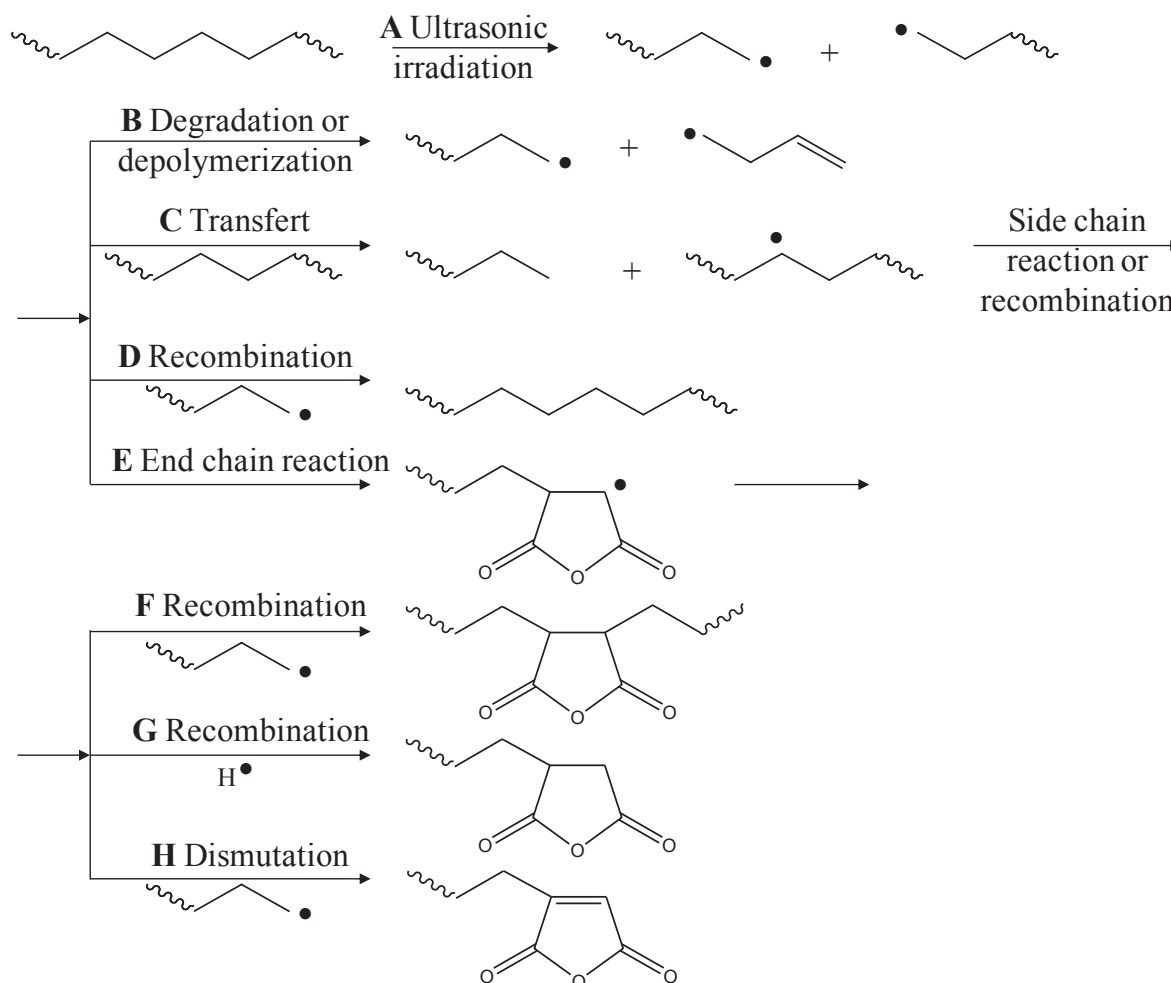


Figure 2: Mécanisme de fonctionnalisation du PEHD par l'AM via une initiation ultrasonique, adapté de Zhang et coll.^[31]

Le produit fonctionnalisé obtenu à partir d'un amorçage ultrasonique contient principalement une fonction AM localisée en fin de chaîne (Figure 2) tandis qu'un produit fonctionnalisé obtenu à partir d'un amorçage à l'aide d'un peroxyde portera une fonction AM greffée au hasard sur le squelette de la chaîne. Contrairement à un amorçage peroxydique, l'amorçage ultrasonique permet de supprimer la réaction de réticulation en contrôlant la température de la réaction (généralement entre 230 et 310°C) et l'intensité des ultra-sons (entre 0 et 280 W).

Lors du greffage de PEHD par de l'AM à 310°C avec une quantité initiale en AM de 1% en masse (wt%) et une intensité des ultra-sons de 250 Watts, Zhang et coll.^[31] ont obtenu un taux de greffage légèrement supérieur à 0.5 wt% ce qui est équivalent au taux de greffage qu'ils ont obtenu via un amorçage peroxydique à 210°C (0.54 wt% avec 1 wt% d'AM et 0.1 wt% d'amorceur).

Néanmoins, la réaction de fonctionnalisation du PP par l'AM à l'état fondu ne peut pas être effectuée à l'aide des ultra-sons. En effet, lors de l'augmentation de l'intensité des ultra-sons de 0 à 250 Watts, le pourcentage de greffage du PP reste approximativement le même (≈ 0.15 wt%) tandis que le melt flow index (MFI) des produits augmente jusqu'à environ 20g/10min (Figure 3).

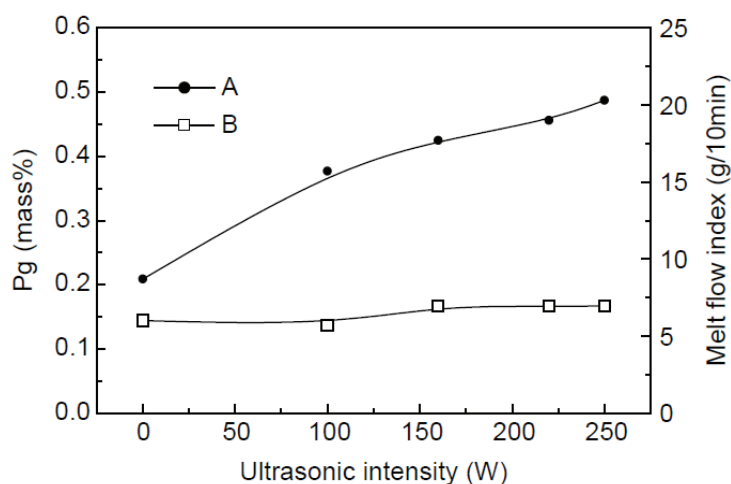


Figure 3: Influence de l'intensité des ultra-sons sur le pourcentage de greffage (B) et le melt flow index (A) du PP greffé par l'AM (quantité initiale en AM de 1.5%)

Ceci implique donc que l'augmentation du nombre des réactions de scission de chaîne du PP (puisque le MFI augmente) n'augmente pas le pourcentage de greffage^[31].

I.2.2. L'amorçage peroxydique

La technique d'amorçage la plus conventionnellement utilisée industriellement pour le greffage radicalaire sur polyoléfine en milieu fondu est l'amorçage à l'aide de peroxyde. Le peroxyde joue alors le rôle d'abstracteur d'atomes d'hydrogène sur le squelette macromoléculaire ce qui va créer un macroradical sur la chaîne polymère avec lequel va pouvoir réagir un monomère présent dans le milieu. Ces peroxydes sont donc des abstracteurs

d'atome d'hydrogène mais sont également susceptibles de réagir par réaction d'addition et donc, si la modification chimique met en jeu un monomère vinylique, peuvent entraîner la formation parasite d'homopolymères. Il faut également noter que les peroxydes se décomposent généralement de manière intramoléculaire conduisant à la formation de radicaux alkyle qui peuvent donner naissance à des réactions de terminaison, ce qui nuit à l'efficacité de la modification chimique envisagée. Les méthodes conventionnelles de modification chimique basées sur l'utilisation de peroxydes sont donc très complexes et peu contrôlables^[1,2]. La conclusion invariable de ces études est de constater la faible chimiosélectivité des centres radicalaires générés par la décomposition thermique des peroxydes, et ce d'autant plus que la température de réaction est élevée, ce qui est évidemment une condition expérimentale fréquemment rencontrée quand on veut travailler avec du polymère fondu.

I.3. Les limites du système d'amorçage peroxydique

Les réactions secondaires rencontrées lors d'une réaction de greffage radicalaire sont essentiellement liées à la nature de la polyoléfine à greffer et de l'amorceur utilisé.

I.3.1. Les réactions secondaires dues à la polyoléfine

Des réactions secondaires peuvent avoir lieu sur la chaîne principale de la polyoléfine: il s'agit principalement des réactions de couplage et de coupure de chaîne. Ces dernières dépendent de la nature chimique de la polyoléfine et des conditions du procédé^[21].

Lorsque des radicaux sont générés sur des chaînes PE (PEHD, PEBD, LLDPE et copolymère statistique d'éthylène et de propylène à fort taux d'éthylène), ceux-ci ont tendance à réticuler à cause de réactions de couplage (Figure 4)^[2].

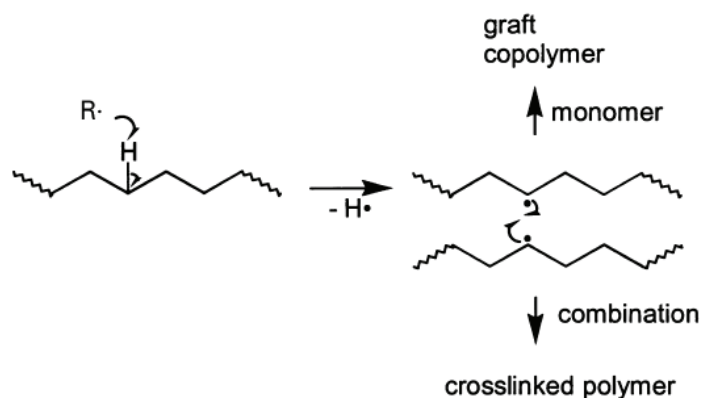


Figure 4: Formation d'un macroradical sur une chaîne PE suivie d'une réaction de couplage^[2]

Lorsque la proportion de couplage entre les chaînes de PE est si élevée que l'on atteint le seuil de percolation alors on parle de réticulation. L'augmentation du couple ou de la viscosité pendant l'extrusion est souvent attribuée aux réactions de couplage. Cependant, une polyoléfine modifiée par greffage d'un monomère polaire est susceptible de présenter une augmentation de viscosité même en l'absence de réactions de couplage. En effet, l'augmentation de viscosité peut être due à la fois aux interactions entre les groupements polaires introduits et à la présence de chaînes latérales diminuant ainsi la mobilité des chaînes^[2].

Dans le cas du PP, lorsque le radical tertiaire est généré sur la chaîne, il subit généralement une réaction de dégradation par coupure de chaîne (Figure 5)^[2].

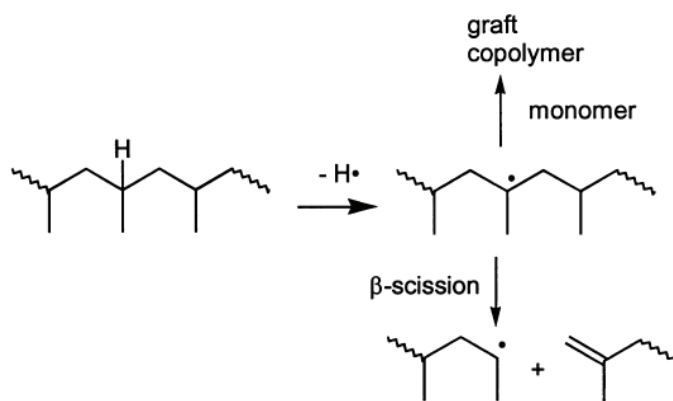


Figure 5: Formation d'un macroradical sur une chaîne PP suivie d'une réaction de coupure de chaîne^[2]

La coupure de chaîne génère un radical secondaire en bout de chaîne et une chaîne terminée par une double liaison. Ce mécanisme bien connu est utilisé à son avantage dans la synthèse de PP à rhéologie contrôlée^[32] ou dans la synthèse de copolymères à blocs ou greffés^[2].

Enfin, dans le cas des copolymères d'éthylène et d' α -oléfine (LLDPE et copolymère statistique d'éthylène et de propylène à fort taux de propylène), à la fois des réactions de couplage et de coupure de chaîne peuvent avoir lieu^[20,33,34].

Afin de minimiser ces réactions secondaires, il est crucial que le macroradical formé puisse réagir rapidement. Un monomère présent dans le milieu réactionnel peut alors piéger ce radical et ainsi limiter les réactions secondaires^[20].

I.3.2. Les réactions secondaires dues à l'amorceur

L'étape d'amorçage conditionne directement le greffage ou non de la chaîne polyoléfine. L'amorçage peroxydique entraîne la formation de radicaux alcoxyle, issus de la décomposition thermique du peroxyde, qui ne réalisent pas exclusivement l'abstraction d'atome d'hydrogène sur la polyoléfine^[26,35]. La Figure 6 illustre les principales réactions secondaires issues du radical alcoxyle, dans le cas particulier mais représentatif du radical tert-butoxyle.

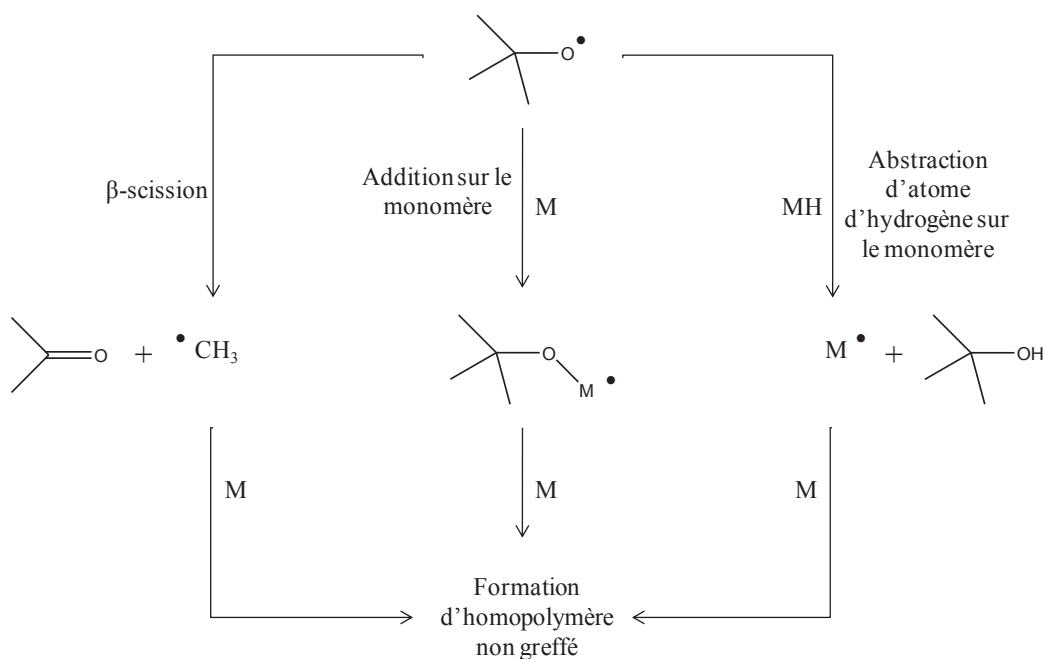


Figure 6: Principales réactions secondaires issues du radical tert-butoxyle

La première de ces réactions est la réaction de β -scission du radical alcoxyle, qui conduit dans le cas du radical tert-butoxyle à la formation d'acétone et d'un radical méthyle très réactif. Cette réaction de β -scission est d'autant plus favorisée que la température est élevée ce qui lui confère un caractère non négligeable lorsque l'on travaille en milieu fondu.

La plupart des peroxydes tertiaires vont conduire par réaction de β -scission à la formation de radicaux méthyle. Il va donc y avoir compétition entre la réaction d'addition sur le monomère du radical alcoxyle et du radical méthyle (c'est-à-dire formation d'une liaison O-C et d'une liaison C-C respectivement). De-même, il peut y avoir abstraction d'atome d'hydrogène de la part du radical alcoxyle et du radical méthyle (c'est-à-dire formation d'une liaison O-H et d'une liaison C-H respectivement). Les valeurs des énergies de liaisons données dans le Tableau 2, mettent alors en évidence que la formation d'une liaison avec un atome de carbone est favorisée lorsque le radical est centré sur un atome de carbone. La réaction d'addition d'un monomère vinylique serait donc favorisée en présence d'un radical centré sur atome de carbone.

Tableau 2: Energies de dissociation des liaisons O-H, O-C, C-H et C-C selon Moad^[2]

Atomes	Energie de liaison (en kJ/mol) avec un atome:		Δ (kJ/mol)
	d'hydrogène	de carbone	
O-	435	339	96
C-	435	356	79

Avec Δ la différence d'énergie entre une liaison avec un atome d'hydrogène et avec un atome de carbone.

Ainsi, le radical alcoxyle a tendance à réaliser l'abstraction d'atome d'hydrogène, alors que le radical méthyle est plus favorable à une addition au monomère. Dans ces conditions c'est-à-dire en présence de polyoléfine, la réaction d'addition du radicale alcoxyle sur le monomère n'est donc pas favorisée et est en général négligée.

Une autre réaction compétitive est l'abstraction d'atomes d'hydrogène sur le monomère. Seuls les monomères contenant un groupe montrant une forte réactivité vis à vis des radicaux alcoxyle (tel que le méthacrylate) sont susceptibles de réagir. Avec la plupart des monomères vinyliques cette réaction est négligeable.

La principale réaction secondaire due à l'amorceur est donc la réaction de β -scission qui conduit principalement à la formation d'homopolymère lors du greffage radicalaire de monomères polaires.

II. Les paramètres d'influence du greffage radicalaire de monomères polaires sur polyoléfine à haute température en voie fondu

Ces dernières années, un grand intérêt pratique s'est fait ressentir pour le greffage de monomères vinyliques sur des polyoléfines. Ce greffage peut être réalisé en milieu solvant inerte mais la méthode la plus répandue pour modifier chimiquement les polyoléfines est le greffage radicalaire par voie fondu qui permet d'éviter l'usage de solvants.

La réaction de greffage radicalaire de monomères polaires (comme par exemple l'AM) sur polyoléfine par voie fondu peut être réalisée à l'aide de différents types d'appareillages tels qu'un mélangeur interne type Rheomix et/ou une (mini-)extrudeuse.

Le mécanisme chimique du greffage d'AM sur polyoléfine n'est pas totalement clair malgré le grand nombre d'études et le succès commercial des polyoléfines greffées AM. Les principaux résultats peuvent être résumés en considérant trois aspects différents: la réaction de greffage se produit simultanément avec la réticulation et/ou la scission de chaîne qui limitent toutes les deux l'efficacité de la fonctionnalisation en consommant une partie des radicaux utiles; les chemins réactionnels sont affectés par la structure moléculaire de la polyoléfine (linéaire ou ramifiée); des structures très complexes sont obtenues en raison du greffage de simples unités monomères et/ou d'oligomères.

Les paramètres d'influence du greffage radicalaire en extrusion réactive sont relativement nombreux: d'une part ils peuvent provenir classiquement de la nature chimique du polymère à greffer et de la concentration des réactifs à savoir l'amorceur et le monomère. D'autre part, ils peuvent provenir du procédé en lui-même (température, viscosité du milieu réactionnel, qualité du mélange et donc géométrie des vis, vitesse de rotation et débit d'alimentation).

II.1. La nature chimique du polymère à greffer

Avant de s'intéresser à l'influence de la nature chimique du polymère à greffer, il est possible de trouver dans la littérature des études préliminaires réalisées sur molécules modèles (simulant des polyoléfines comme le PE et le PP) dans le but de simplifier l'étude et de

s'affranchir des problèmes de viscosité afin d'avoir une idée globale sur le déroulement du greffage d'AM (site de greffage et structure des greffons). Ranganathan et coll.^[36] ont ainsi greffé de l'AM sur des molécules modèles telles que le squalane ($C_{30}H_{62}$), le 2,6,10,14-tétraméthyle pentadécane appelé aussi pristane ($C_{19}H_{40}$) et le dodécane ($C_{12}H_{26}$) à l'aide d'un peroxyde (Luperox 130 - $C_{16}H_{30}O_4$) (Figure 7).

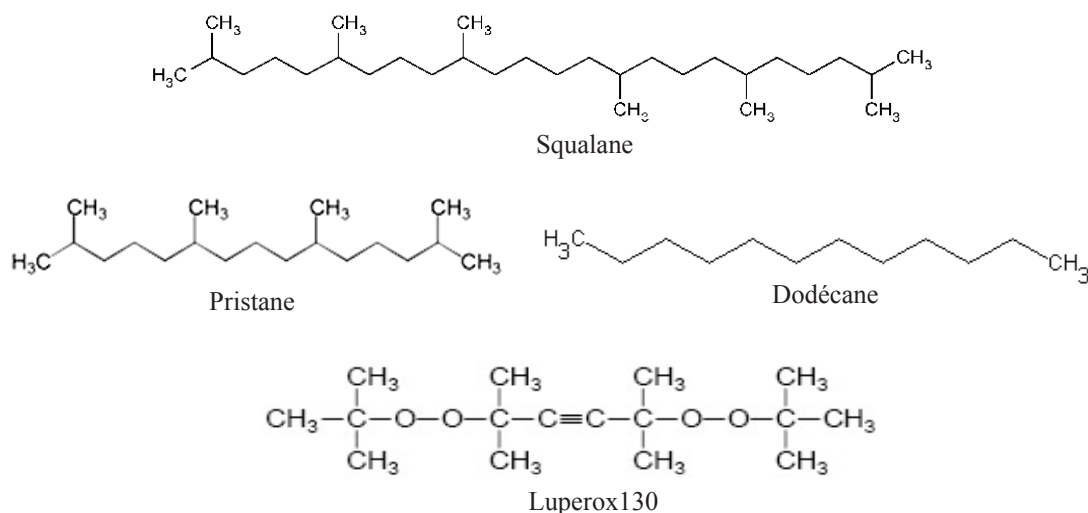


Figure 7 : Structure chimique des produits utilisés par Ranganathan et coll.^[36]

Des informations à propos du degré de greffage peuvent alors être obtenues par RMN 1H : plusieurs greffons anhydride par molécule sont quantifiés. Un mécanisme de propagation impliquant une réaction de transfert intramoléculaire d'atome d'hydrogène a été mis en évidence sur ces molécules modèles. Ils ont alors identifié, par spectrométrie de masse, à la fois des produits greffés singulièrement et de manière multiple. Enfin, d'après les analyses de RMN ^{13}C , les résidus d'anhydride se greffent presque exclusivement sur des carbones tertiaires dans le cas du squalane et du pristane tandis qu'ils se greffent de manière aléatoire dans le cas d'une chaîne linéaire comme le dodécane^[36].

D'après Russell^[1], que ce soit lors du greffage d'une polyoléfine ou d'une molécule modèle (squalane ou pristane) en mini-extrudeuse (à 160-200°C), l'attaque des radicaux se fait préférentiellement sur les carbones tertiaires et les greffons obtenus contiennent une unité anhydride. De plus, l'AM possède une solubilité limitée dans les polyoléfines ce qui peut favoriser l'homopolymérisation. Les principales différences entre les réactions de greffage sur les polyoléfines et sur les molécules modèles sont une augmentation de la viscosité et une

augmentation de la pression pouvant chacune influencer les constantes de vitesse des réactions mises en jeu^[1].

En ce qui concerne l'influence de la nature chimique du polymère à greffer, il existe dans la littérature un grand nombre d'études sur le greffage d'AM sur du PE, du PP ou encore sur un copolymère éthylène-propylène (EPM) en présence d'un peroxyde.

Van Duin et coll.^[22] ont pu effectuer des prélèvements d'échantillons lors de l'extrusion, à l'aide de valves, le long de l'axe de la vis. Ils ont alors montré que l'addition du peroxyde (Luperox 101-Figure 8) au PEHD ($M_w=60$ kg/mol) par extrusion réactive engendre une ramification/réticulation du PE (augmentation de la viscosité et de la quantité de gel) qui augmente au fur et à mesure que la quantité de peroxyde augmente.

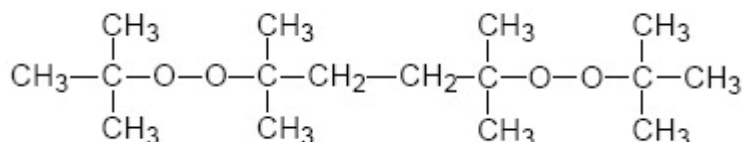


Figure 8 : Luperox101

Ils ont en effet montré qu'avec 0.1 wt% de peroxyde une quantité de gel de 5 wt% est atteinte tandis que pour 1 wt% de peroxyde la quantité de gel atteint 55 wt%: l'influence du peroxyde est cependant moins importante avec un PE de plus haute masse molaire, par exemple un LDPE avec $M_w=360$ kg/mol^[37].

L'addition de ce même peroxyde au PP engendre une dégradation du polymère^[25] (réactions de β -scission) plus rapide que si l'extrusion était réalisée sans peroxyde: la viscosité du PP à 7×10^{-3} Hz, en sortie d'extrudeuse, est d'environ 1.8×10^4 Pa.s sans peroxyde alors qu'avec 0.1 wt% et 1 wt% de peroxyde elle est respectivement d'environ 800 Pa.s et 20 Pa.s^[37]. Cependant, la dégradation du PP peut être voulue de manière à créer des grades de PP possédants un comportement rhéologique, une masse molaire et une distribution des masses molaires spécifique^[38]. Pour un EPM, nous pouvons observer à la fois ce qui se passe avec du PE et du PP. En effet, une réaction de ramification/réticulation est observée en présence d'une faible quantité de propylène (typiquement aux alentours de 20 wt%) tandis qu'une réaction de dégradation est observée en présence d'une forte teneur en propylène (typiquement aux alentours de 55 wt%)^[37]. Van Duin et coll.^[22] ont alors obtenu le plus haut degré de greffage pour le PE (1.7 wt%) et le plus bas pour le PP (0.6 wt%). Le greffage d'AM sur polyoléfine

dépend alors de la compétition entre les réactions de greffage, de β -scission et de réticulation^[22]. En effet, le taux de greffage ne dépend pas seulement de la concentration en monomère^[39], il dépend également de la masse molaire du polymère à greffer. Une teneur supérieure en AM greffé est obtenue en utilisant un PE de faible masse molaire plutôt qu'un PE de haute masse molaire greffé dans les mêmes conditions: degré de greffage de 1.93 wt% pour un PE de 30 kg/mol et 1.72 wt% pour un PE de 60 kg/mol à $T=200^{\circ}\text{C}$, en présence de 4.7 wt% d'AM et 0.94 wt% de Luperox 101 (L101)^[40].

Van Duin^[5] a également montré que le greffage intervient sur des carbones secondaires dans le cas du greffage de PE et d'EPM riche en éthylène tandis qu'il intervient sur des carbones tertiaires dans le cas du PP et des EPM riches en propylène. Au cours de ces expériences, une caractérisation chimique et rhéologique des échantillons a été effectuée: les polyoléfines modifiées ont été dissoutes dans le toluène (PE et EMP) ou dans le xylène (PP) à haute température ($\approx 110^{\circ}\text{C}$) puis précipitées dans l'acétone afin d'éliminer le peroxyde résiduel et l'AM qui n'a pas réagi. Après séchage à 180°C sous vide pendant 60 minutes, les films moulés par compression ont été analysés par spectroscopie IR. La teneur en AM greffé a alors été déterminée en utilisant le ratio du signal du carbonyle de la fonction anhydride situé à $\nu=1850\text{ cm}^{-1}$ et d'un pic référence^[21] ou en regardant la diminution du pic correspondant à l'anhydride ($\nu=1785\text{ cm}^{-1}$) normalisé par l'épaisseur du film^[20]. Les réactions de ramification et de réticulation des chaînes polymères ont été estimées à partir de la réponse linéaire viscoélastique des échantillons moulés sous pression suite à une fréquence de balayage à 200°C (de 4.10^{-3} à 40 Hz) dans un rhéomètre à géométrie parallèle^[20,21].

Aghjeh et coll.^[15] ont effectué le greffage d'AM en présence de peroxyde de dicumyle (DCP- Figure 9) sur trois LLDPE de différentes masses molaires (MFI de 0.9, 20 et 50g/10min à $190^{\circ}\text{C}/2.16\text{kg}$) contenant chacun 7 wt% d'un même co-monomère (1-butène).

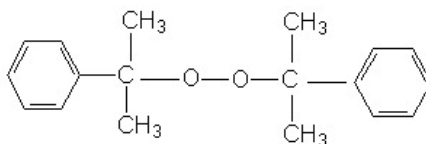


Figure 9 : DCP

Leurs résultats suggèrent alors que lors du greffage d'AM sur du PE de faible masse molaire (qui possède donc un MFI élevé) la réaction secondaire dominante est la ramification des chaînes tandis qu'avec un PE de masse molaire plus élevée (qui possède donc un MFI plus

faible) c'est la réticulation (c'est-à-dire la formation de gel) qui est la réaction dominante. Le degré de greffage le plus faible a été obtenu avec le PE possédant la masse molaire la plus élevée (degré de greffage obtenus: 2.13 ; 2.33 et 2.41% pour des PE possédant des MFI de 0.9, 20 et 50g/10min respectivement) ce qui a été attribué à la diffusivité plus faible de l'AM et du DCP dans ce PE^[15].

II.2. La concentration des réactifs et leur ordre d'introduction

II.2.1. La concentration en monomère

Dans un mécanisme radicalaire, le monomère (M) réagit avec le macroradical formé sur la chaîne polyoléfine ce qui limite les réactions classiques de dégradation à savoir, soit une coupure de chaîne dans le cas du PP, soit une réaction de couplage dans le cas du PE (Figure 10).

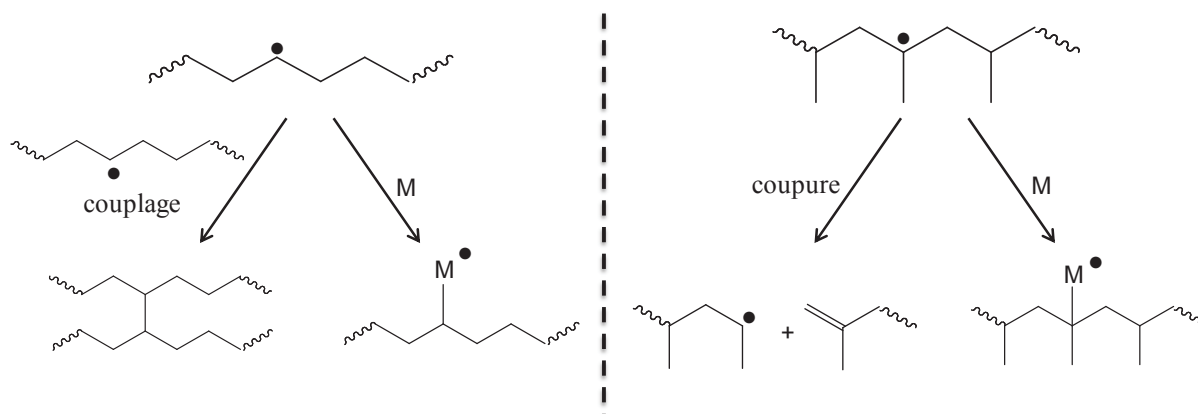


Figure 10: Réactions d'addition du monomère (M) sur les macroradicaux de PE et de PP

L'augmentation de la concentration en monomère permet ainsi de diminuer les réactions de dégradation de la polyoléfine (ramification ou réticulation dans le cas du PE et des copolymères d'éthylène, caractérisé par la formation de gels ou d'insolubles^[24]) en faveur de la réaction de greffage^[33,41,42].

Cependant, selon Moad et coll.^[2,24], l'efficacité de greffage (GE) définie comme le rapport de la quantité de monomère greffé sur la quantité de monomère initiale, tend à diminuer avec la concentration en monomère (essais 1 à 5 du Tableau 3).

Tableau 3: Influence de la concentration en AM sur l'efficacité de greffage^a, adapté de Bray et coll.^[24]

Essai	DHBP (wt%)	AM (wt%)	AM greffé ^b (wt%)	GE (%)
1	0.11	2.0	1.3	67
2	0.10	2.0	1.5	77
3	0.20	3.8	2.6	68
4	0.30	5.8	3.1	53
5	0.36	7.0	4.2	60
6	0.11	2.1 (4.1) ^c	2.3 (3.6) ^c	109 (88) ^c

^a Paramètres expérimentaux: greffage sur du LLDPE; vis corotative (408 rpm); température de la zone de réaction $\approx 220-230^{\circ}\text{C}$; débit de 16 kg/h; ratio massique DHBP/AM constant = 1:19

^b Déterminé par spectroscopie infrarouge sur des échantillons extraits

^c Greffage réalisé en deux passages dans l'extrudeuse. Le produit de l'essai 1 est utilisé comme substrat. Les nombres entre parenthèses sont des nombres globaux pour les deux passages

En effet, lorsque la concentration en monomère devient trop élevée (>2 wt% par rapport au polymère), une séparation de phase peut avoir lieu entre le monomère et la polyoléfine, diminuant la probabilité de greffage (efficacité de greffage variant de 77% à 60% pour une concentration en monomère de 2 wt% et 7 wt% respectivement) et favorisant la réaction d'homopolymérisation. Dans ces conditions, des taux de greffage supérieurs peuvent être obtenus par passages successifs dans l'extrudeuse (essai 6 du Tableau 3): Bray et coll.^[24] ont obtenu une efficacité de greffage de 88% pour une concentration en monomère de 4.1 wt% en réalisant la réaction de greffage d'AM sur un LLDPE déjà greffé AM, par l'intermédiaire d'un deuxième passage en extrudeuse (sans évaporation de l'AM qui n'a pas réagi lors du premier passage). L'efficacité de greffage obtenue dans le second passage (109%; valeur supérieure à 100% à cause de la conversion de l'AM qui n'a pas réagi lors du premier passage) est bien supérieure à celle obtenue lors du premier passage (67%) car la première addition d'AM compatibiliserait la seconde.

Olipphant et coll.^[43] ont également montré que l'efficacité de greffage varie de 28 wt% à 90 wt% lorsque la concentration en monomère diminue de 5 à 1 wt% tandis que la conversion en monomère, le MFI et le degré de greffage ne varient pas (conversion en monomère, MFI et DG d'environ 17%, 9.8 g/10 min et 0.2 wt% respectivement). Ces résultats montrent donc que la formation d'homopolymère peut être fortement réduite en diminuant la concentration en monomère.

Il s'agit alors de trouver un juste milieu en ce qui concerne la concentration en monomère: il faut une concentration en monomère qui permette de limiter les réactions de dégradation de la

polyoléfine mais cette concentration ne doit pas être trop élevée afin d'éviter la formation d'homopolymère (on utilisera typiquement une concentration en monomère entre 0.5 et 3 wt% par rapport au polymère)^[41,42]. En effet, de manière générale, quelle que soit la concentration en peroxyde, la quantité d'AM greffé sur du PE ou sur du PP augmente quand la concentration initiale en monomère augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue^[25]. Shi et coll^[44] ont effectué le greffage d'AM sur du PP isotactique en présence de DCP dans une extrudeuse corotative bi-vis. Ils ont alors observé que plus la quantité de DCP est élevée, plus le degré de greffage augmente jusqu'à une valeur critique dépendante de la quantité d'AM dans le milieu réactionnel (Figure 11). Cette valeur critique, correspondant au degré de greffage maximum, est décalée vers les grandes concentrations en AM par augmentation de la quantité initiale de DCP (Figure 11).

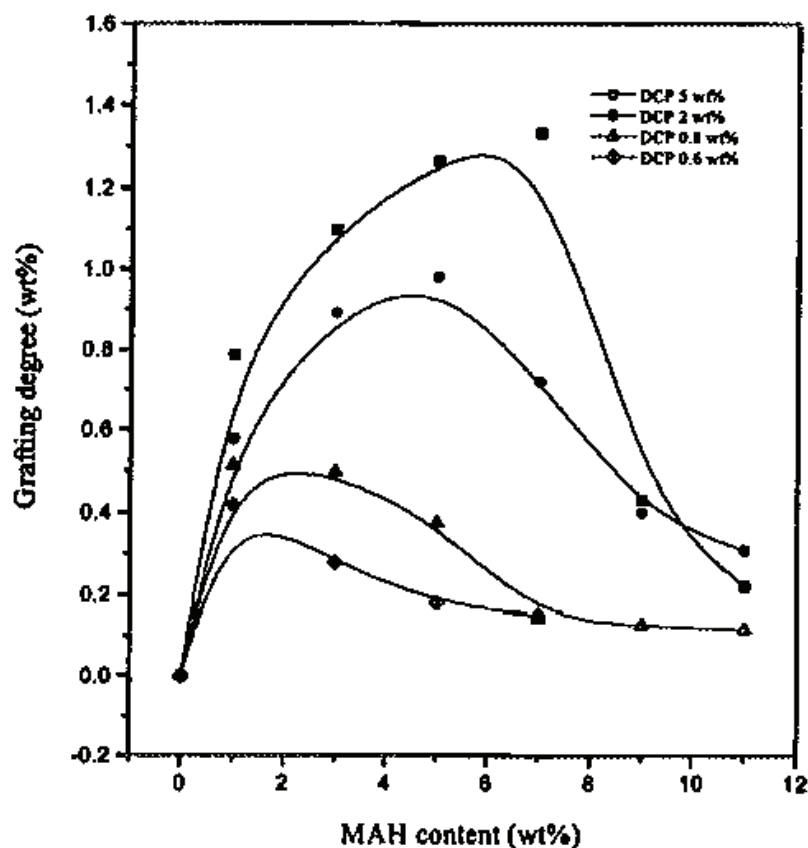


Figure 11 : Evolution du degré de greffage en fonction de la quantité d'AM introduite dans l'extrudeuse pour différentes concentrations en peroxyde^[44]

Selon Shi et coll.^[44], lorsque la quantité d'AM introduite est faible, il y a assez de radicaux peroxyde présents dans le milieu réactionnel pour réagir à la fois avec l'AM (réaction A, Figure 12) et avec le PP, conduisant à la formation de macroradicaux de PP (réactions C et D,

Figure 12). Par conséquent, le degré de greffage augmente quand la quantité d'AM augmente. Par contre, lorsque la quantité d'AM devient trop importante, de plus en plus de radicaux peroxyde seront consommés par l'AM (réaction A, Figure 12) et ne pourront donc pas conduire à la formation de macroradicaux de PP (réactions C et D, Figure 12): le degré de greffage obtenu sera alors plus faible^[44].

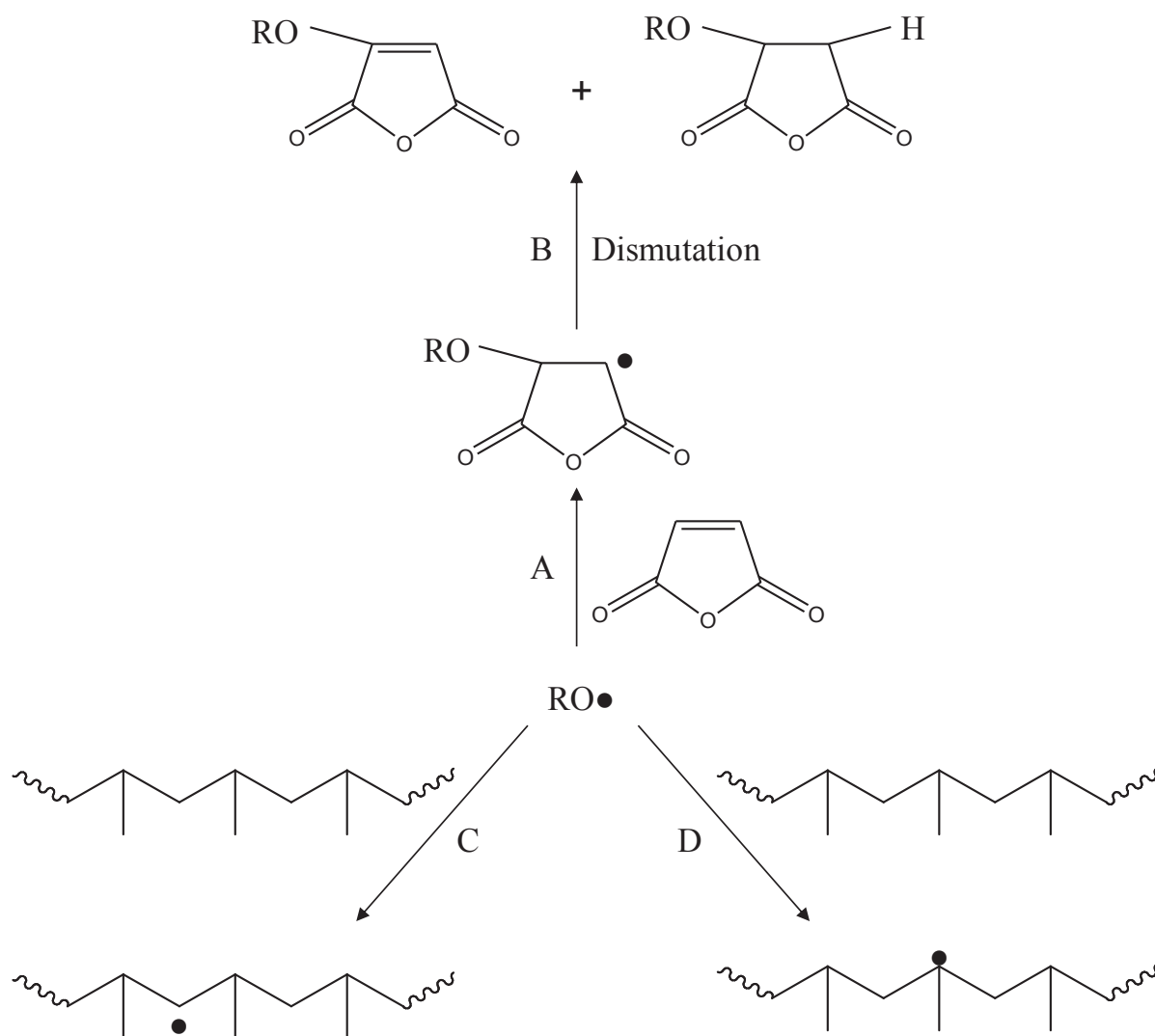


Figure 12 : Mécanisme de réaction des radicaux peroxyde sur l'AM et sur du PP adapté de Shi et coll.^[44]

Il ressort donc de ces études qu'il est préférable d'utiliser une quantité d'AM faible (de l'ordre de 0.5 à 3wt% par rapport au polymère) afin de limiter la formation d'homopolymère et de se placer dans les meilleures conditions de greffage.

II.2.2. La concentration en amorceur

Traditionnellement, un amorceur de type peroxydique est utilisé afin de créer les macroradicaux sur une chaîne polyoléfine dans le but de pouvoir venir y greffer un monomère. En effet, c'est en se décomposant sous forme de radicaux alcoxyle que l'amorceur va pouvoir arracher des atomes d'hydrogène sur la chaîne polymère et ainsi permettre la réaction de greffage. La notion de temps de demi-vie du peroxyde est alors extrêmement importante. Il s'agit du temps nécessaire pour que la moitié de la quantité introduite de peroxyde se décompose à une température donnée (cinq temps de demi-vie correspondent alors à environ 97% d'amorceur décomposé). Il est alors naturellement préférable que l'amorceur peroxydique soit totalement décomposé avant que le procédé d'extrusion soit terminé. Un amorceur dont le temps de demi-vie est trop long ne sera pas complètement décomposé ce qui sera pénalisant d'un point de vue efficacité de greffage et stabilité du produit final. Idéalement, le temps de demi-vie devrait donc être court par rapport au temps de séjour. Cependant, un amorceur dont le temps de demi-vie est plus court va entraîner une concentration instantanée en radicaux plus élevée pour la même concentration en amorceur. Ceci est alors susceptible de favoriser les réactions secondaires et notamment les réactions mettant en jeu deux radicaux comme les réactions de couplage.

De manière générale, une augmentation de la concentration en amorceur augmente le degré de greffage et l'efficacité du greffage^[24,34,42,43,45]. Par exemple, lors du greffage d'AM (quantité initiale de 2 wt%) sur du LLDPE en extrudeuse corotative (408 rpm) et en présence de 2,5-diméthyle-2,5-di(t-butyl peroxy)hexane (DHBP ou L101), à 210°C et avec un débit de 32 kg/h, Bray et coll.^[24] ont obtenu une efficacité de greffage d'environ 35% et 85% à partir de concentrations en DHBP de 1.7 wt% et 6.9 wt%, respectivement. Ils ont également mis en évidence que l'influence de la concentration en amorceur (typiquement entre 1.7 et 6.9 wt%) est d'autant plus forte que la température est faible (typiquement entre 200 et 250°C) et que le débit d'alimentation est élevé (typiquement entre 16 et 32 kg/h).

Cependant, certains auteurs ont constaté des évolutions différentes^[43,46]. Par exemple, dans le cadre du greffage de 5 wt% de 2-(diméthylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) sur du LLDPE en présence de 1,1-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane (L231), en extrudeuse double vis corotative à 200°C, Oliphant et coll.^[43] ont bien obtenu un degré de greffage qui augmente avec la concentration en amorceur (DG de 0.23 wt%, 0.48 wt% et 0.6

wt% pour des concentrations en L231 de 0.25 wt%, 0.5 wt% et 1 wt%, respectivement). Cependant, ils ont obtenu dans ces trois cas une efficacité de greffage identique d'environ 30% et des taux de conversion en monomère de 19%, 32% et 40%, respectivement. Il s'avère que dans ce cas, l'efficacité de greffage n'augmente pas avec la concentration en amorceur car la forte concentration monomère (5 wt%) favorise la réaction d'homopolymérisation qui consomme le monomère et ne le rend donc plus disponible pour la réaction de greffage.

En tout cas, tous les auteurs s'accordent pour constater une augmentation des réactions de couplage et/ou de coupure de chaîne avec la concentration en amorceur. Dans le cas du greffage d'AM (quantité initiale de 5 wt%) sur un terpolymère d'éthylène-propylène-diène (74 wt% en éthylène) en mélangeur interne type Rheomix, à 180°C et 75 rpm pendant 15 min, et en présence de peroxyde (L101), Grigoryeva et coll.^[42] ont montré que le pourcentage de réticulation (quantité de gel déterminée par extraction au xylène) augmente, de 0 à 70% quand la concentration en peroxyde augmente de 0 à 0.1%, avant de se stabiliser (entre 70 et 80%) pour des concentrations supérieures en peroxyde.

Sheshkali et coll.^[18] ont réalisé le greffage d'AM sur du PEHD en présence de DHBP dans le même type de mélangeur interne Rheomix. Ils ont montré que l'ajout de peroxyde dans le PE entraîne tout d'abord une augmentation du moment de torsion à cause des réactions de couplage et de réticulation puis celui-ci diminue à cause de la coupure mécanique des chaînes couplées/réticulées pendant la réaction (Figure 13b).

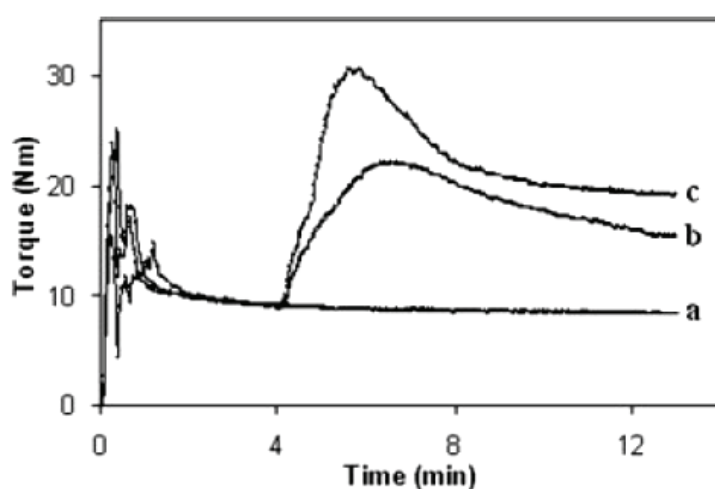


Figure 13 : Variation du moment de torsion en fonction du temps de réaction pour (a) du PE, (b) du PE + 0.4 wt% de DHBP, (c) du PE + 0.4 wt% de DHBP + 1.5 wt% d'AM^[18]

Nous pouvons noter également sur la Figure 13c qu'en présence d'AM l'évolution du moment de torsion est similaire. L'étude de l'effet de la concentration en peroxyde a montré que la quantité de gel formée et le degré de greffage d'AM augmentaient quand la concentration en amorceur augmente à cause de l'augmentation du nombre de radicaux^[16,18] (quantité de gel jusqu'à 50 wt% et degré de greffage de 2.4 wt% pour une concentration en peroxyde de 0.8 wt% et une concentration en AM de 6 wt%, Figure 14). L'augmentation de la concentration en amorceur est donc limitée par l'apparition de produit réticulé causant des problèmes lors des opérations d'extrusion à cause de sa viscosité élevée. Il est à noter l'obtention d'un palier à partir d'une concentration en peroxyde de 0.4 wt% (Figure 14).

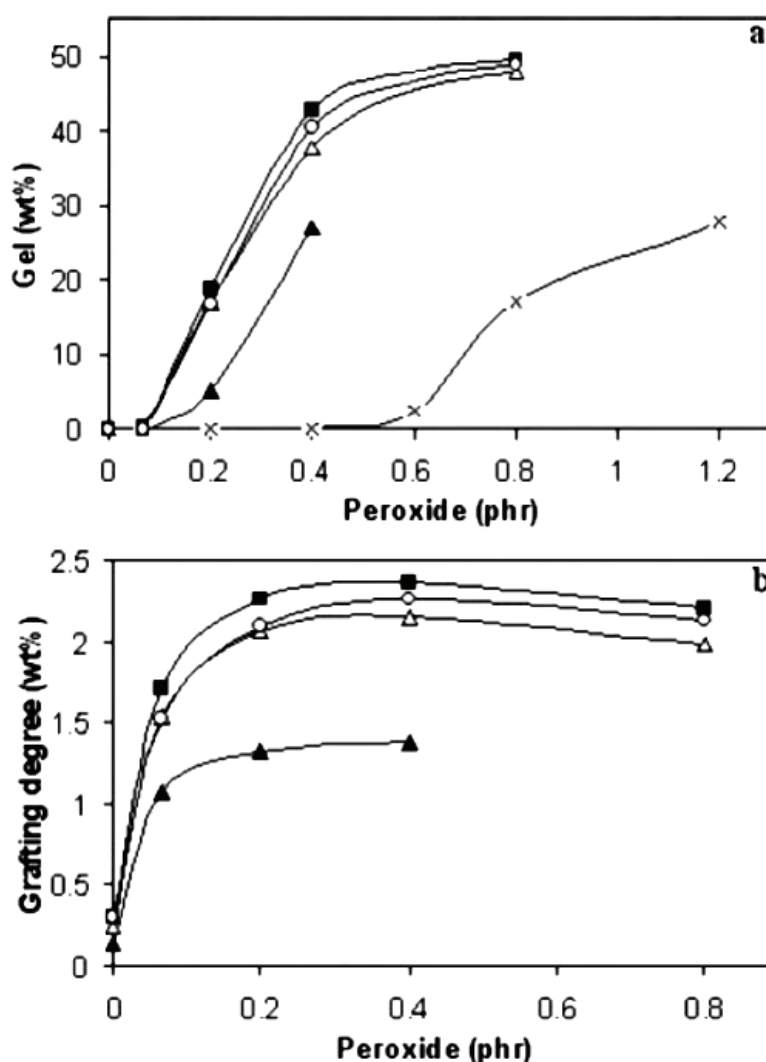


Figure 14 : Variation de la quantité de gel et du degré de greffage en fonction de la concentration en peroxyde. (x) AM= 0 wt%, (▲) AM= 1.5 wt%, (△) AM= 3 wt%, (■) AM= 4.5 wt%, (○) AM= 6 wt%^[18]

Nous pouvons observer sur la Figure 14a que la présence d'AM entraîne la formation de gel pour une concentration plus faible en peroxyde que lorsque l'essai est effectué sans AM. De plus, avec une concentration en peroxyde constante (par exemple 0.4 wt%), on observe sur la Figure 14 que la quantité de gel et le degré de greffage augmentent dans un premier temps puis diminuent lorsque la concentration en AM dépasse 4.5 wt% ce qui confirme les tendances annoncées dans la partie précédente. Dans les conditions expérimentales mises en place par Sheshkali et coll.^[18] (185°C, 60 rpm), l'AM est soluble dans le PE fondu jusqu'à une concentration de 3 wt% et se greffe principalement sur les chaînes polymère sous la forme d'un seul motif d'anhydride succinique (Figure 15).

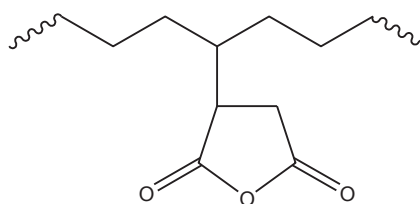


Figure 15 : Motif d'anhydride succinique greffé sur une chaîne PE

Il semble donc judicieux d'après la littérature d'utiliser une faible concentration en AM (≈ 0.5 à 3 wt% par rapport au polymère) et d'augmenter la concentration en amorceur (typiquement jusqu'à 0.4 wt%) afin d'augmenter le pourcentage de greffage tout en limitant les réactions secondaires telles que la formation d'homopolymère et les réactions de couplage et/ou de coupure de chaîne.

II.2.3. L'ordre d'introduction

Aghjeh et coll.^[15] ont montré que l'ordre d'introduction a aussi une grande influence sur le contrôle des réactions de greffage et des réactions secondaires lors du greffage d'AM sur du LLDPE en présence de DCP en mélangeur interne type Rheomix. La plus grande affinité chimique du DCP pour l'AM par rapport au PE implique qu'il est préférable d'effectuer l'ajout des produits dans l'ordre suivant: PE et lorsque le moment de torsion atteint un palier il faut ajouter l'AM puis une minute après le DCP^[15]. Ils ont également montré que l'augmentation du degré de greffage en fonction du temps de réaction suit la même tendance que la décomposition du DCP puis se stabilise quelques temps après que la décomposition du DCP soit complète (Figure 16).

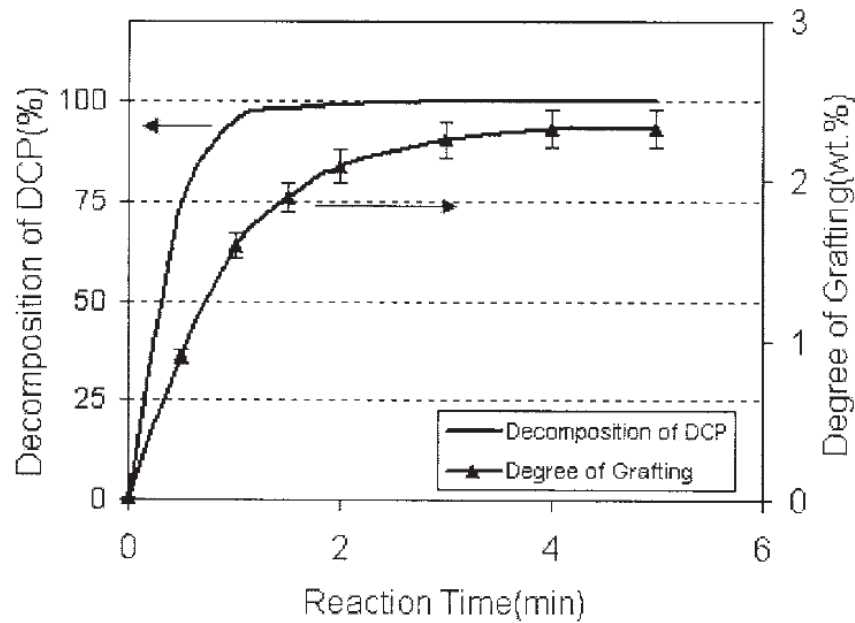


Figure 16 : Degré de greffage d'AM et décomposition du DCP en fonction du temps de réaction ($[AM]=4\%$; $[DCP]=0.25\%$; $T=200^{\circ}C$)^[15]

Ils ont alors obtenu un degré de greffage d'environ 2.4 wt% déterminé par spectroscopie IR (Figure 16)^[15].

De plus, dans le cas d'une réaction de greffage radicalaire réalisée en extrudeuse (Figure 17), l'augmentation du degré de greffage d'AM sur la polyoléfine n'est pas constante de la trémie à la sortie de l'extrudeuse.

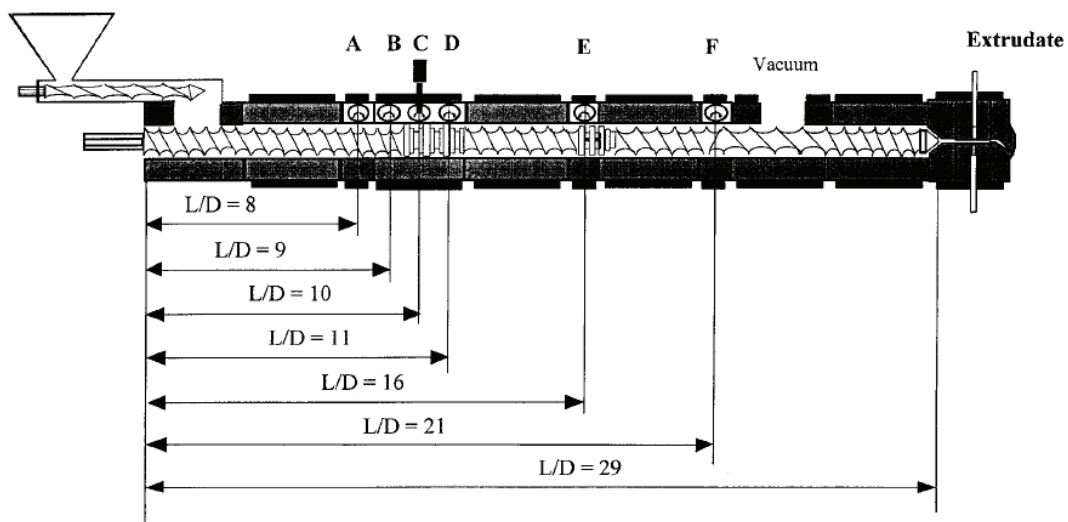


Figure 17 : Représentation schématique d'une extrudeuse et localisation des échantillons prélevés (A- Extrudate)^[40]

En effet, une forte augmentation du taux de greffage d'AM dans la première moitié de l'extrudeuse (de A à E, Figure 17) peut être observée jusqu'à atteindre un palier^[21,40] (Figure 18).

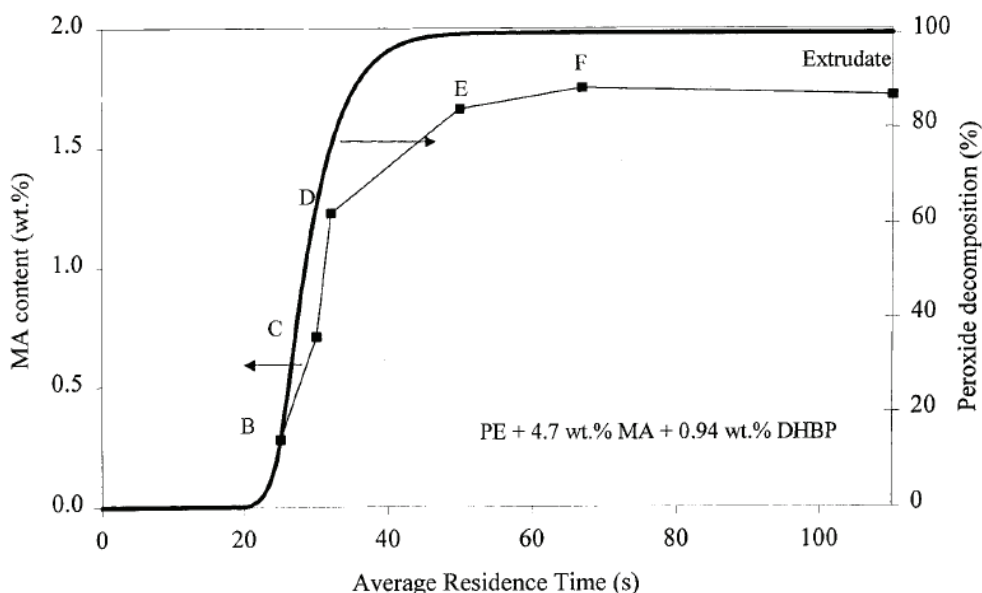


Figure 18 : Teneur en AM greffé dans les échantillons prélevés en différents points de l'extrudeuse (Figure 17) et courbe de décomposition du peroxyde calculée en fonction du temps de résidence moyen dans l'extrudeuse (4.7 wt% en AM et 0.94 wt% en DHBP ; 75 rpm ; 5 kg/h ; T=200°C)^[40]

La courbe expérimentale représentant la teneur en AM greffé correspond à la courbe de décomposition du peroxyde (Figure 18): l'efficacité de greffage définie comme le degré de greffage normalisé à la décomposition du peroxyde diminue donc pendant le greffage^[22,40].

II.3. La température

La température est un paramètre qui agit directement sur les cinétiques des réactions radicalaires et sur la viscosité du mélange fondu, donc sur la diffusion des espèces. Son influence est complexe et son contrôle en extrusion réactive délicat à interpréter d'autant plus que c'est un paramètre pour lequel le contrôle et la mesure peuvent être difficiles. Cependant, une tendance globale se dégage de la littérature^[1,43].

Selon Oliphant et coll.^[43], lors de la réaction de greffage radicalaire de 5 wt% de DMAEMA sur du LLDPE en présence de 1 wt% de L231, en mélangeur interne type Rheomix ou en

extrudeuse bi-vis, une augmentation de la température de 150°C à 200°C semble favoriser l'efficacité du greffage (GE) (Tableau 4).

Tableau 4: Influence de la température sur la réaction de greffage, adapté de Oliphant et coll.^[43]

Essai	Température (°C)	DG (wt %)	GE (%)
Rheomix 1	150	0.4	15
Rheomix 2	175	0.7	25
Rheomix 3	200	0.8	31
Extrudeuse 1	150	0	0
Extrudeuse 2	175	0.6	25
Extrudeuse 3	200	0.9	42
Extrudeuse 4	220	0.8	26

DG= degré de greffage ; GE= efficacité de greffage

En effet, le Tableau 4 montre que lorsque la température est en-dessous de la température plafond ($T_{\text{ceiling}} \approx 170^\circ\text{C}$ pour 5 wt% de DMAEMA), définie comme la température à laquelle la vitesse de propagation vaut celle de dépropagation, la réaction d'homopolymérisation semble majoritaire ce qui engendre une efficacité de greffage très faible voir même nulle dans le cas de l'extrusion réactive (GE=0 et 15% respectivement en extrudeuse et en mélangeur type Rheomix à 150°C). Une efficacité de greffage nulle à 150°C, en extrudeuse bi-vis, s'explique par le fait que le temps de séjour dans l'extrudeuse est trop court (≈ 40 s dans la zone de réaction) par rapport au temps de demi-vie du peroxyde à cette température (≈ 1.3 min). Au fur et à mesure que la température augmente, d'une part la réaction de dépropagation est favorisée ce qui va diminuer la masse molaire de l'homopolymère formé, d'autre part la réaction de greffage augmente ce qui améliore le degré de greffage (DG de 0.4 wt% à 0.8 wt% en mélangeur interne type Rheomix et de 0 wt% à 0.9 wt% en extrudeuse bi-vis pour des températures de 150°C à 200°C respectivement). La combinaison de la diminution de la formation d'homopolymère et de l'augmentation du degré de greffage entraîne ainsi une augmentation de l'efficacité de greffage avec la température.

Nous pouvons également remarquer dans le Tableau 4 qu'une augmentation de la température de 200°C à 220°C entraîne une diminution de l'efficacité de greffage (de 42 à 26% respectivement) tandis que le degré de greffage reste stable (≈ 0.9 wt%). Cette diminution est due notamment à une consommation du monomère dans des réactions autres que celle du greffage telles qu'une réaction entre l'amorceur et le monomère lors de l'injection (avant la zone de mélange dans le polymère fondu), une réaction d'évaporation du monomère et/ou de l'amorceur, ou bien un amorçage thermique de la polymérisation du DMAEMA.

Dans mélangeur interne type Rheomix, Sheshkali et coll.^[18] ont observé que lors du greffage d'AM sur du PEHD, le degré de greffage reste approximativement constant en augmentant la température de 170 à 200°C tandis que la quantité de gel formé diminue fortement au-dessus de 185°C. Ceci peut être attribué à un phénomène d'évaporation du peroxyde et à une augmentation de la vitesse relative des réactions de dismutation à haute température (Figure 19).

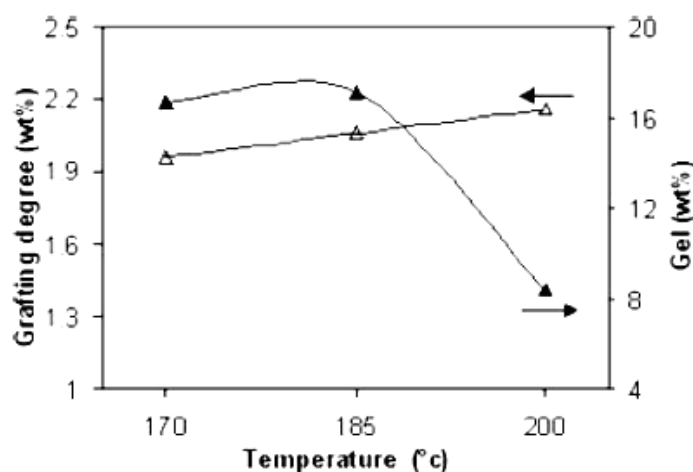


Figure 19 : Variations du degré de greffage d'AM et de la quantité de gel en fonction de la température du procédé (L101= 0.2 wt%, AM= 3 wt%)^[18]

L'augmentation de la température du procédé (typiquement de 150 à 220°C) a donc un effet complexe sur la réaction de greffage:

- Une réduction du temps de demi-vie du peroxyde et donc une augmentation du nombre de radicaux formés ce qui peut favoriser à la fois la réaction de greffage et les réactions secondaires suivant la quantité de monomère utilisée
- Une consommation de l'amorceur et du monomère dans des réactions autres que celle du greffage (évaporation, réaction entre l'amorceur et le monomère et amorçage thermique de la polymérisation du monomère) ce qui diminue l'efficacité du greffage
- Une augmentation de la probabilité des réactions possédant une grande énergie d'activation telles que la scission de chaîne et la dismutation (réaction de terminaison)^[47]

De plus, d'une manière générale, l'augmentation de la température va entraîner une dégradation de la polyoléfine. Cette dégradation est décrite par des réactions de couplage et de

réticulation dans le cas du PE, et par des réactions de coupure de chaîne dans le cas du PP^[2,3,42,48].

Lors d'une réaction de greffage radicalaire d'un monomère polaire sur une polyoléfine en voie fondu, en présence de peroxyde, il semble donc préférable de travailler à une température suffisamment élevée (typiquement entre 150 et 200°C pour du PE) afin de décomposer totalement le peroxyde et avoir la meilleure diffusion possible des réactifs dans le polymère fondu. Néanmoins, une température seuil ne doit pas être dépassée au-delà de laquelle l'efficacité du greffage diminue à cause de l'apparition de phénomènes d'évaporation des réactifs et/ou de réactions secondaires (réaction entre le monomère et l'amorceur, amorçage thermique de la polymérisation du monomère et dégradation du polymère).

II.4. La vitesse de rotation des vis, leur géométrie et le débit dans le cas de l'extrusion

II.4.1. La vitesse de rotation des vis et leur géométrie

La vitesse de rotation des vis ainsi que leur géométrie vont intervenir principalement sur l'efficacité du mélange et le temps de séjour dans l'extrudeuse. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis améliore l'efficacité du mélange, ce qui est crucial pour les réactions de greffage, et diminue le temps de séjour dans l'extrudeuse ce qui a pour conséquence une diminution du taux de greffage lorsque le temps de réaction est le facteur limitant.

Globalement, augmenter la vitesse de rotation des vis diminue le temps de séjour mais augmente le cisaillement local. Machado et coll.^[21] ont montré lors du greffage d'AM (5 wt%) à 200°C sur du PEHD en présence de 1 wt% de DHBP dans une extrudeuse bi-vis corotative que la dissipation visqueuse (c'est-à-dire l'augmentation de la température) due à l'augmentation du cisaillement compense le temps de séjour plus faible lorsque la vitesse de rotation augmente (de 50 à 150 rpm) ce qui permet de maintenir un taux de greffage constant (≈ 1.8 wt%)^[21]. Par conséquent, modifier la vitesse de rotation des vis n'a pas beaucoup d'influence sur le degré de greffage (Figure 20).

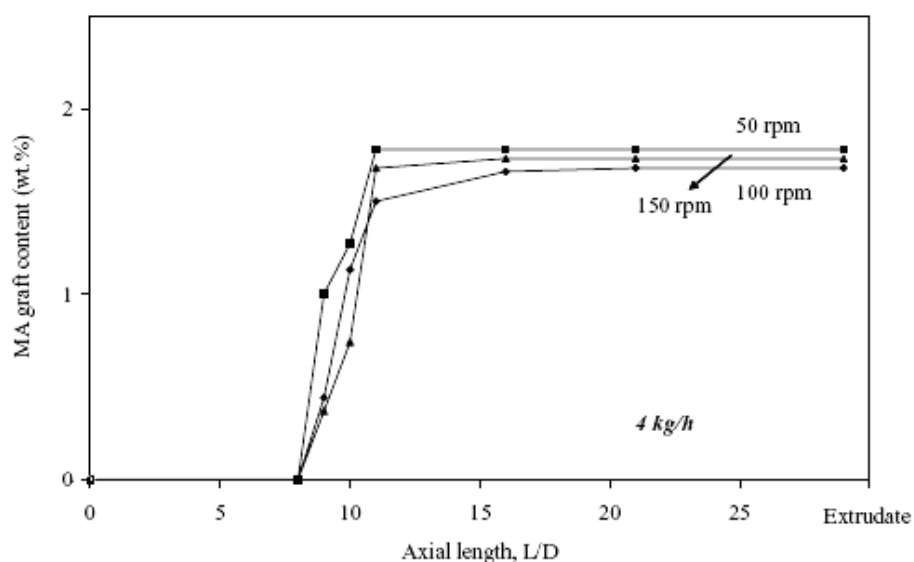


Figure 20 : Influence de la vitesse de rotation de la vis sur le taux de greffage d'AM sur du PE le long de l'extrudeuse (200°C, 5 wt% d'AM et 1 wt% de DHBP)^[21]

Similairement, Sheshkali et coll.^[18] ont réalisé la même réaction de greffage mais dans mélangeur interne type Rheomix à 185°C en présence de 3 wt% en AM et de 0.2 wt% en DHBP. Ils ont alors obtenu un degré de greffage stable (≈ 2 wt%) pour une vitesse de rotation variant de 30 à 120 rpm. Par contre, la quantité de gel diminue fortement au-dessus d'une vitesse de rotation de 60 rpm car cela favorise les coupures de chaînes couplées ou réticulées. Ceci est en accord avec les résultats d'Aghjeh et coll.^[15] qui ont observé une légère augmentation du MFI des échantillons greffés (c'est-à-dire une diminution de la viscosité) au-delà de 60 rpm (MFI d'environ 0.2 g/10min à 60 rpm et d'environ 0.3 g/10min à 80 rpm) à cause des coupures de chaînes. L'augmentation de la vitesse de rotation du mélangeur entraîne une augmentation des contraintes mécaniques sur les chaînes de PE ce qui crée des coupures de chaînes et donc des radicaux qui peuvent agir en faveur du greffage de l'AM^[18]. L'augmentation de la vitesse de rotation peut aussi améliorer la qualité du mélange de l'AM dans le PE fondu favorisant le greffage d'un seul motif d'anhydride succinique^[18].

Le taux de greffage d'AM dépend aussi de la géométrie de la vis c'est-à-dire des angles entre les pas/disques de vis (de -30° à +90°)^[21] (Tableau 5).

Tableau 5 : Géométries des vis utilisées par Machado et coll.^[21]

Screw Configuration
1. 45R/30R/30R4/20R2/12kb-30°/30R/4kb90°3kb60°/45R2/30R2/30R4L/60R/30R2/20R2
2. 45R/30R/30R4/20R2/12kb-60°/30R/4kb90°3kb-60°/45R2/30R2/30R4L/60R/30R2/20R2
3. 45R/30R/30R4/20R2/12kb90°/30R/4kb90°3kb60°/45R2/30R2/30R4L/60R/30R2/20R2

Machado et coll.^[21] ont alors montré que pour obtenir un taux de greffage optimal, il faut extruder avec une vitesse de rotation de vis faible, d'environ 50 rpm (Figure 20) et utiliser un premier block mélangeur restreint de -30° (Figure 21 et Tableau 5).

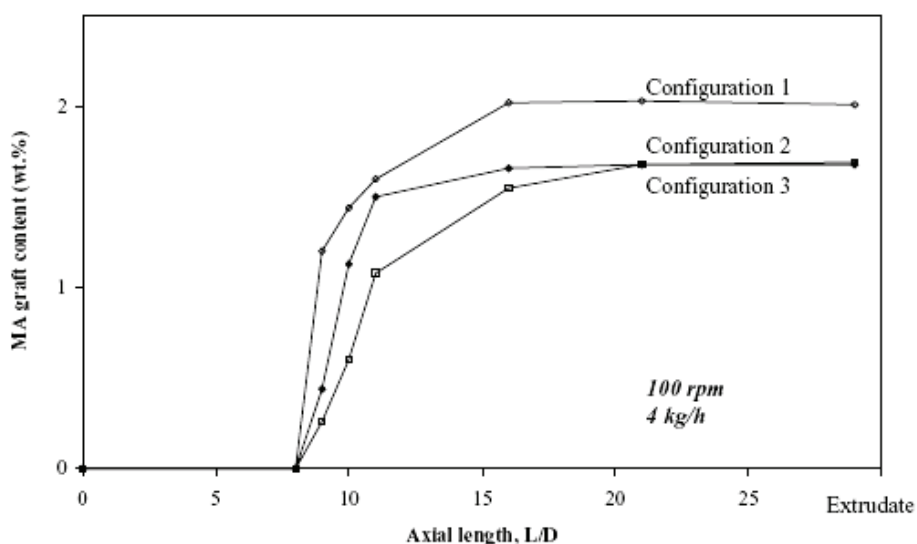


Figure 21 : Influence de la géométrie de la vis sur le taux de greffage d'AM sur du PE le long de l'extrudeuse (200°C, 5 wt% d'AM et 1 wt% de DHBP)^[21]

De plus, l'augmentation de l'épaisseur des disques entraîne une diminution du degré de greffage de l'AM sur de PEBD (degrés de greffage de 0.720, 0.602 et 0.431 wt% pour des épaisseurs de disques respectives de 7.5, 15 et 30 mm)^[49].

II.4.2. Le débit

En extrusion, le débit d'alimentation (tout comme la vitesse de rotation des vis) agit directement sur le taux de remplissage des vis. Naturellement, à vitesse de rotation des vis constante, au fur et à mesure que l'on augmente le débit d'alimentation de l'extrudeuse, les vis

vont se remplir jusqu'à être pleines. Selon Bray et coll.^[24], il y a une relation directe entre le débit d'alimentation et le temps de séjour des réactifs dans la zone de réaction de l'extrudeuse. En effet, à température et vitesse de rotation des vis constantes, une augmentation du débit d'alimentation diminue le temps de séjour des réactifs dans l'extrudeuse ce qui va diminuer l'efficacité de greffage^[21,24]. Par exemple, Bray et coll.^[24] ont montré que pour une température de 210°C et une vitesse de rotation des vis de 408 rpm, une efficacité de greffage (GE) de 60%, 45% et 35% est obtenue pour un débit de 16 kg/h, 24 kg/h et 32 kg/h respectivement (Tableau 6), lors du greffage d'AM (2 wt%) sur du LLDPE en extrudeuse bi-vis corotative (diamètre de 30 mm et L/D=42) et en présence de 1.7 wt% de peroxyde (DHBP).

Tableau 6: Influence du débit d'alimentation, de la température et de la quantité d'amorceur sur l'efficacité de greffage, adapté de Bray et coll.^[24]

Débit (kg/h)	Température (°C)	Amorceur (wt%)	GE (%)
16	210	1.7	60
24	210	1.7	45
32	210	1.7	35
16	240	1.7	65
24	240	1.7	55
32	240	1.7	50
16	210 à 240	6.9	85
24	210 à 240	6.9	85
32	210 à 240	6.9	85

Machado et coll.^[21] ont observé la même tendance d'un point de vue du taux de greffage tout en utilisant une gamme de débit bien plus faible: pour une température de 200°C et une vitesse de rotation des vis de 100 rpm, lors du greffage d'AM (5 wt%) sur du PEHD en extrudeuse bi-vis corotative (diamètre de 34 mm et L/D=29) et en présence de 1 wt% de DHBP, ils ont obtenu des taux de greffage d'environ 2 wt% et 1.5 wt% pour un débit de 2 kg/h et 6 kg/h, respectivement (Figure 22).

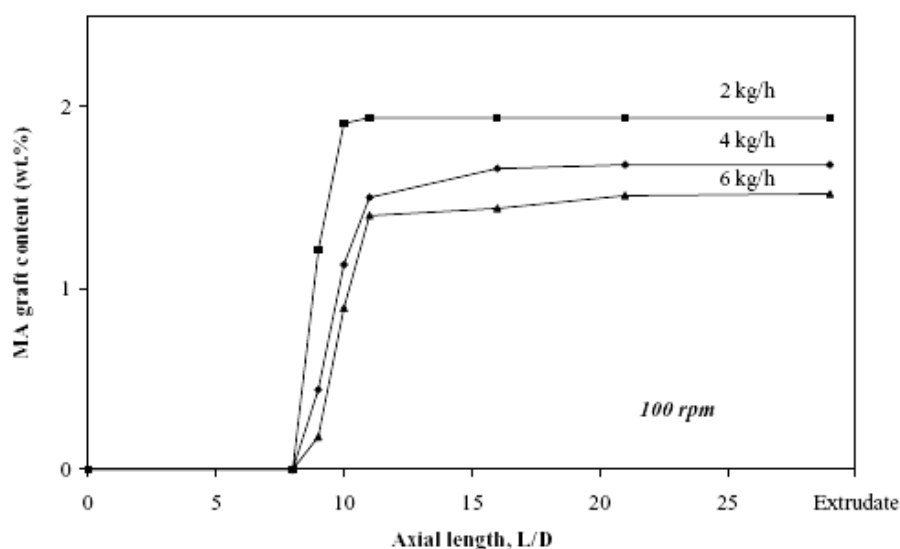


Figure 22 : Influence du débit sur le taux de greffage d'AM sur du PE le long de l'extrudeuse (200°C, 5 wt% d'AM et 1 wt% de DHBP)^[21]

Toutefois, augmenter la température (de 210°C à 240°C) entraîne une décomposition plus rapide de l'amorceur ce qui diminue la dépendance de l'efficacité de greffage vis-à-vis du débit d'alimentation: l'efficacité de greffage est alors de 65%, 55% et 50% pour un débit de 16 kg/h, 24 kg/h et 32kg/h, respectivement (Tableau 6). De plus, en augmentant la quantité d'amorceur (de 1.7 à 6.9 wt%), l'influence du débit sur l'efficacité de greffage devient négligeable: quel que soit le débit l'efficacité de greffage est de 85% (Tableau 6).

Les meilleures conditions de greffage vont donc dépendre naturellement de l'appareillage utilisé mais il ressort de la littérature qu'il est préférable de privilégier une vitesse de rotation de vis faible (≈ 50 rpm dans les conditions de Machado et coll.^[21]) puis un premier block mélangeur restreint de -30° et un débit d'alimentation également faible (≈ 2 kg/h dans les conditions de Machado et coll.^[21]) afin d'obtenir un taux de greffage optimal.

II.5. La présence de co-monomères

L'ajout d'un co-monomère vinylique tel que le styrène est connu dans la littérature pour améliorer le taux de greffage d'AM sur le PP, tout en minimisant la dégradation de ce dernier, par la formation d'un complexe à transfert de charge entre l'AM et le monomère^[50]. L'ajout de styrène dans un milieu réactionnel contenant du PEHD, du peroxyde (L101) et de l'AM augmente également le degré de greffage d'AM sur le PE (Figure 23a d'après Sheshkali et

coll.^[18]), diminue les réactions de réticulation (car le MFI des échantillons préparés avec du styrène est plus grand que ceux des échantillons préparés sans styrène) et limite la quantité de gel formé (Figure 23b). Enfin, il permet d'éviter l'homopolymérisation de l'AM et donc la coloration du produit^[18,51].

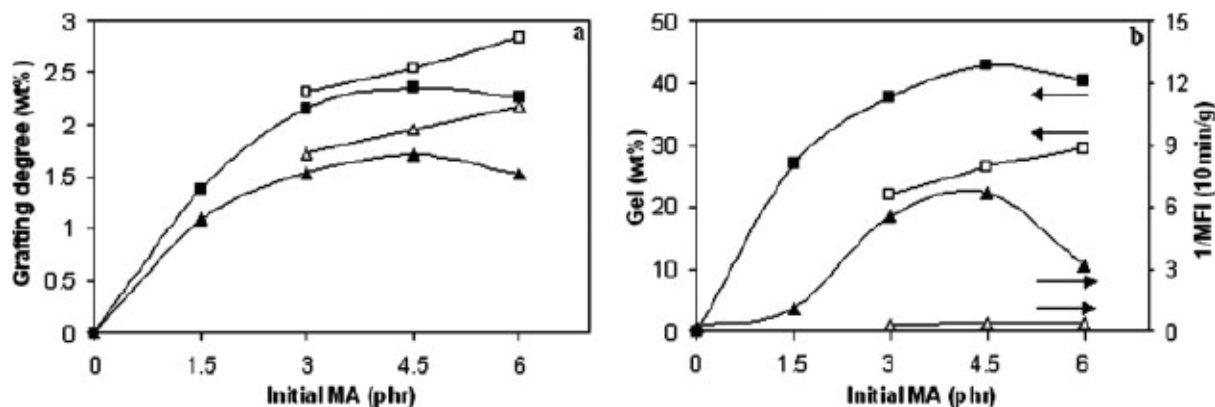


Figure 23 : Variation du degré de greffage, de la quantité de gel et du 1/MFI des échantillons greffés. (▲) L101= 0.067 wt% et styrène= 0 wt%, (Δ) L101= 0.067 wt% et ratio molaire styrène/AM= 1, (■) L101= 0.4 wt% et styrène= 0 wt%, (□) L101= 0.4 wt% et ratio molaire styrène/AM= 1^[18]

D'autres alternatives que l'ajout co-monomère sont également présentes dans la littérature afin d'améliorer le degré de greffage.

II.6. Alternatives afin d'améliorer le degré de greffage (scCO₂, dérivé du furane, réactif bromé)

Dorscht et Tzogankis^[52] ont effectué le greffage d'AM sur du PP isotactique en extrudeuse bi-vis corotative, à 190°C, en présence de 0.2 wt% de peroxyde (L101) et de 2 à 4 wt% de dioxyde de carbone supercritique (scCO₂) qui est peu toxique, inerte chimiquement et non combustible. Un PP en extrudeuse à 190°C et en présence de peroxyde va se dégrader et subir des réactions de β -scission qui vont diminuer sa masse molaire et donc augmenter son MFI. Le scCO₂ est utilisé afin de réduire la viscosité de la phase PP fondu dans le but de permettre un meilleur mélange des réactifs. Dans le cas des mélanges à faible taux en AM (2 wt%), le scCO₂ permet alors de greffer sur le PP un taux équivalent d'AM (\approx 0.4 wt%) tout en diminuant sa dégradation (c'est-à-dire qu'il permet de diminuer le MFI) par rapport à un mélange identique réalisé sans scCO₂: MFI d'environ 36.5, 32.5 et 35.5 g/10min pour 0, 2 et 3 wt% de scCO₂, respectivement (Figure 24).

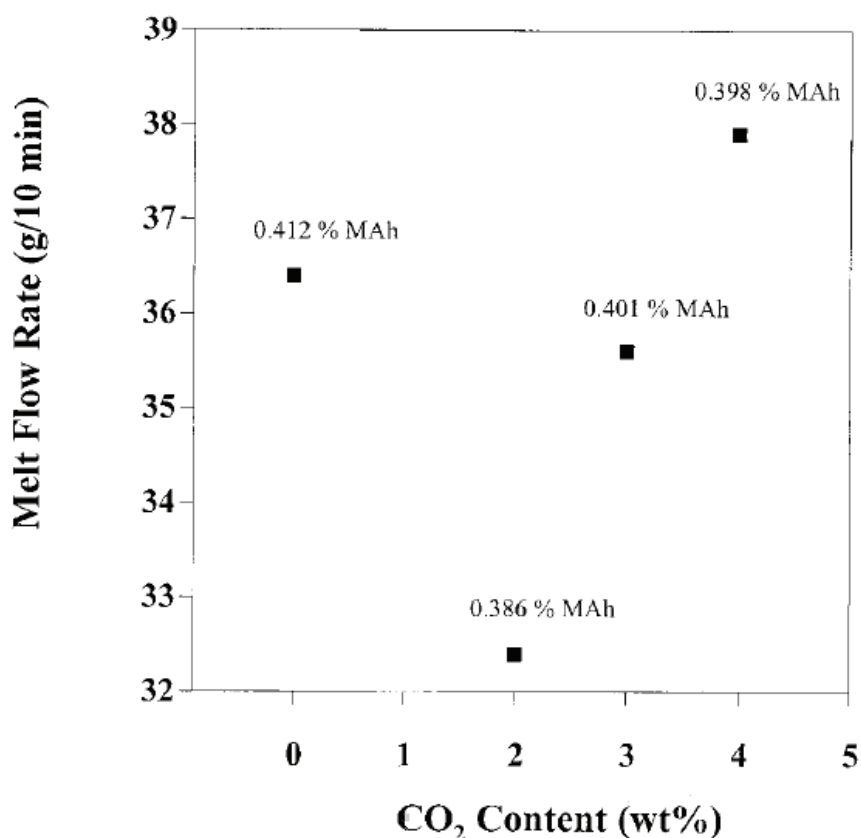


Figure 24 : Influence du scCO₂ sur le MFI pour des mélanges à 2 wt% en AM. Les nombres à côté des points indiquent le taux d'AM greffé^[52]

Néanmoins, nous remarquons sur la Figure 24 qu'une quantité trop élevée en scCO₂ (4 wt%) diminue le taux d'AM greffé et accentue la dégradation du PP par rapport au même mélange réalisé sans scCO₂.

Dans le cas des mélanges à fort taux en AM (4 wt%), quand la quantité de scCO₂ augmente (de 2 à 4 wt%), le taux d'AM greffé augmente (de 0.41 à 0.43 wt%, respectivement) et la dégradation diminue (MFI d'environ 19.5 et 18.5 g/10min, respectivement) (Figure 25).

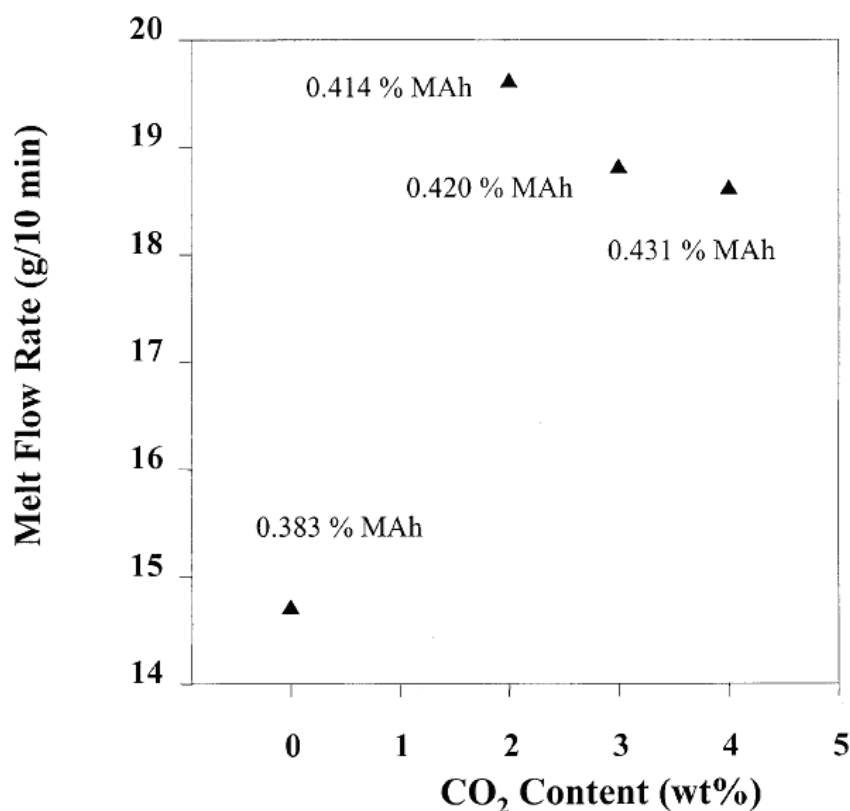


Figure 25: Influence du scCO₂ sur le MFI pour des mélanges à 4 wt% en AM. Les nombres à côté des points indiquent le taux d'AM greffé^[52]

La Figure 25 montre tout de même que dans le cas des mélanges à fort taux en AM (4wt%), le scCO₂ ne fait pas qu'améliorer le taux d'AM greffé, il accentue également la dégradation du PP: MFI d'environ 14.5 g/10min dans le cas des mélanges sans scCO₂ et d'environ 19 g/10min en présence de scCO₂.

Coiai et coll.^[12] ont eu l'idée de traiter un PP isotactique dans un Rheomix à 180°C en présence d'un peroxyde (DCP) et d'un dérivé du furane (butyle 3-(2-furanyle)propenoate appelé BFA) capable de réagir avec le macroradical alkyle formé sur la chaîne de PP pour le rendre plus stable et ainsi limiter les réactions de dégradation (Figure 26). Si les concentrations en peroxyde et en AM sont constantes (0.6 mol% et 4.28 mol% respectivement), lorsque la quantité de BFA augmente (de 0 à 0.22 mol%) il y a moins de dégradation et il y a une augmentation de la réaction de greffage de l'AM (taux de fonctionnalisation du PP qui varie de 10.7 à 21.6% par rapport à la quantité initiale). La combinaison BFA/AM permet donc d'améliorer le degré de fonctionnalisation et de contrôler la dégradation. Un mécanisme peut alors être décrit de la manière suivante: le radical alcoxyloxy obtenu lors de la décomposition du peroxyde peut produire des macroradicaux de PP par

abstraction d'atome d'hydrogène qui vont pouvoir donner lieu à des réactions de β -scissions ou bien réagir avec le BFA et/ou l'AM^[12] (Figure 26).

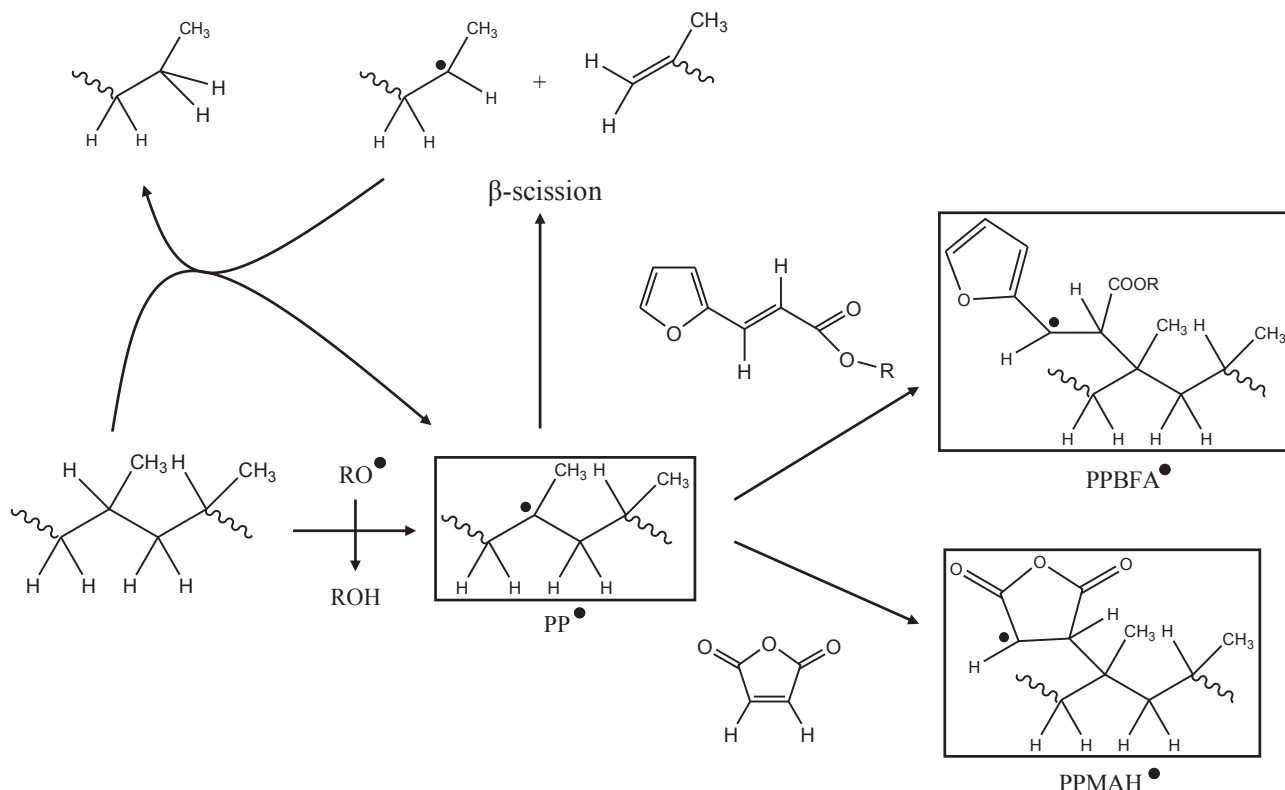


Figure 26 : Réactions probables d'un macroradical alkyle de PP lors de l'utilisation d'un système peroxyde/AM/BFA, adapté de Coiai et coll.^[12]

Henry et coll.^[53] ont travaillé avec une extrudeuse mono-vis afin de greffer de l'AM sur du PP isotactique en présence de L101 et d'un réactif bromé, le N-Bromosuccinimide (NBS). Ils ont alors observé qu'en présence du composé bromé, un très fort taux de greffage (2.5 à 3 wt% qui correspond à une moyenne d'un anhydride greffé tous les 100 unités monomère contre 1.25 wt% sans NBS) et des masses molaires supérieures peuvent être obtenus: en présence de NBS, M_w et M_n sont approximativement doublées (≈ 90000 Da et ≈ 30000 Da respectivement) par rapport à un PP greffé AM sans NBS. De plus, selon qu'un composé bromé est utilisé ou non, le type de greffage obtenu ne sera pas le même: en l'absence de composé bromé un greffage d'anhydride succinique en fin de chaîne ou d'oligomères est observé tandis qu'en présence d'un composé bromé, un greffage dans la chaîne de cycles succiniques isolés est obtenu.

Le mécanisme supposé ici est que le composé bromé peut former de manière réversible des espèces dormantes avec le PP ce qui diminue la concentration en radicaux dans le milieu

réactif et favorise le greffage plutôt que la scission de chaîne. Cette formation d'espèces dormantes est responsable de la baisse du nombre de réactions de terminaison qui ont un impact négatif sur la dispersité. L'équilibre entre les formes actives et dormantes de PP peut temporairement et localement augmenter la polarité de la matrice et ainsi favoriser l'approche de l'AM et par conséquent améliorer l'efficacité du greffage. Les formes actives des macroradicaux du PP peuvent alors subir des réactions de β -scission, le greffage d'AM ou une réaction de transfert d'atome d'hydrogène^[53].

Enfin, Shi et coll.^[54] ont appliqué le concept de nanoréacteur dans un procédé de greffage d'AM sur du PP dans un mélangeur interne type Rheomix. Le pré-confinement du DCP dans les structures lamellaires de montmorillonite modifiée (qui jouent alors le rôle de nanoréacteurs) permet de limiter le nombre de radicaux primaires dans l'espace occupé par le monomère et le polymère ce qui permet d'améliorer la sélectivité du greffage d'AM sur le PP et de diminuer les réactions de scission de chaîne. Le degré de greffage défini comme le pourcentage d'AM greffé sur le PP est mesuré par titration chimique. Les valeurs de degré de greffage et de masse molaire moyenne en nombre obtenues avec le DCP pré-confiné dans la montmorillonite organique sont plus élevées que celles obtenues avec un système classique PP/DCP/AM: degré de greffage maximal de 0.8 wt% et 0.4 wt%, respectivement, et masse molaire moyenne en nombre d'environ 40 kg/mol et 30 kg/mol, respectivement, pour une concentration en DCP de 3% (Figure 27)^[54].

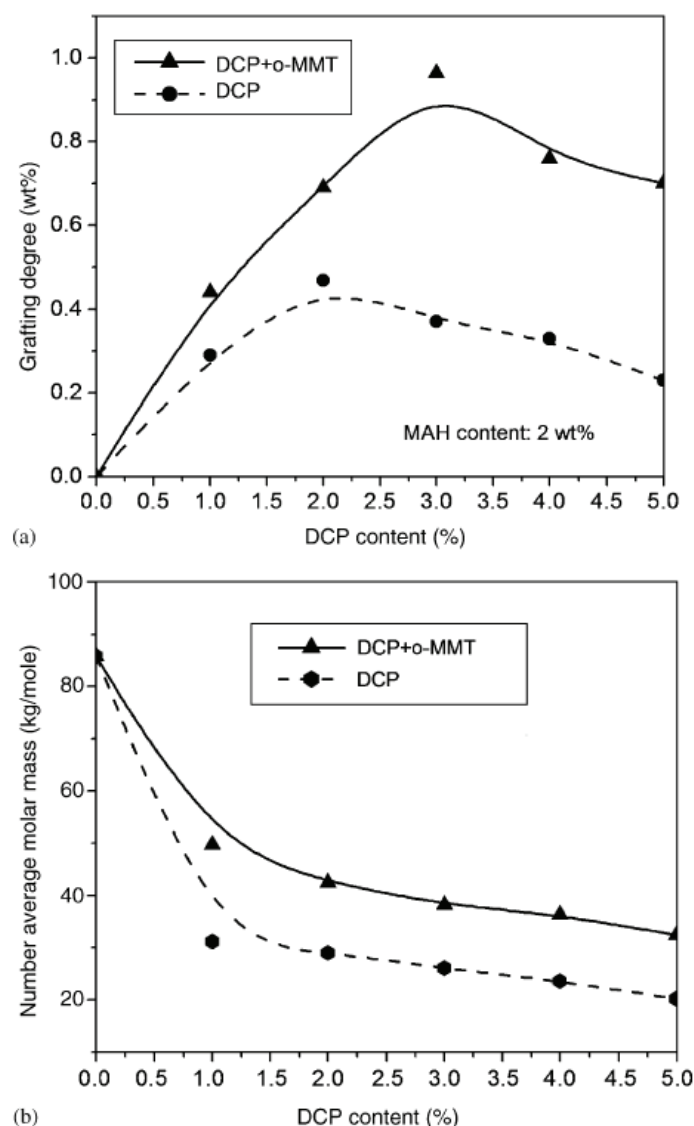


Figure 27 : Evolution du degré de greffage d'AM (a) et de la masse molaire moyenne en nombre (b) d'échantillons de PP en fonction de la quantité de DCP dans un système de greffage classique (pointillés) et dans un système qui utilise le DCP confiné dans la montmorillonite (trait plein)^[54]

Il ressort donc de toutes ces études que les espèces radicalaires sont à l'origine de la plupart des réactions secondaires indésirables lors du greffage radicalaire d'un monomère polaire sur une polyoléfine à haute température en voie fondu. Il serait donc très bénéfique de parvenir à piéger ces radicaux de manière réversible dans le but de pouvoir contrôler la réaction de greffage et limiter les réactions secondaires qui nuisent à l'efficacité du greffage et aux propriétés finales du polymère modifié.

Nous nous sommes donc intéressés aux radicaux nitroxyle qui sont principalement utilisés comme piège à radicaux dans le domaine de la chimie radicalaire.

III. Les radicaux nitroxyle

Plusieurs systèmes de polymérisation radicalaire contrôlée sont présents dans la littérature. Parmi eux, l'ATRP^[55-66] (Atom Transfer Radical Polymerization), la RAFT^[67-82] (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) et la NMP^[83-104] (Nitroxide-Mediated Polymerization) ont fait l'objet d'un grand nombre d'études. La polymérisation radicalaire contrôlée par voie NMP met alors en jeu des espèces chimiques appelées radicaux nitroxyle.

III.1. Potentiel des radicaux nitroxyle

Les radicaux nitroxyle, ou les alcoxyamines correspondantes, sont principalement utilisés comme piège à radicaux dans le but de contrôler les réactions de polymérisation radicalaire^[100,102,105-125].

Dans le cadre du greffage de polymères sur polyoléfine, Miwa et coll.^[126] ont effectué la polymérisation radicalaire du styrène sur du PP par la technique de « grafting from » en présence de 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) (Figure 28).

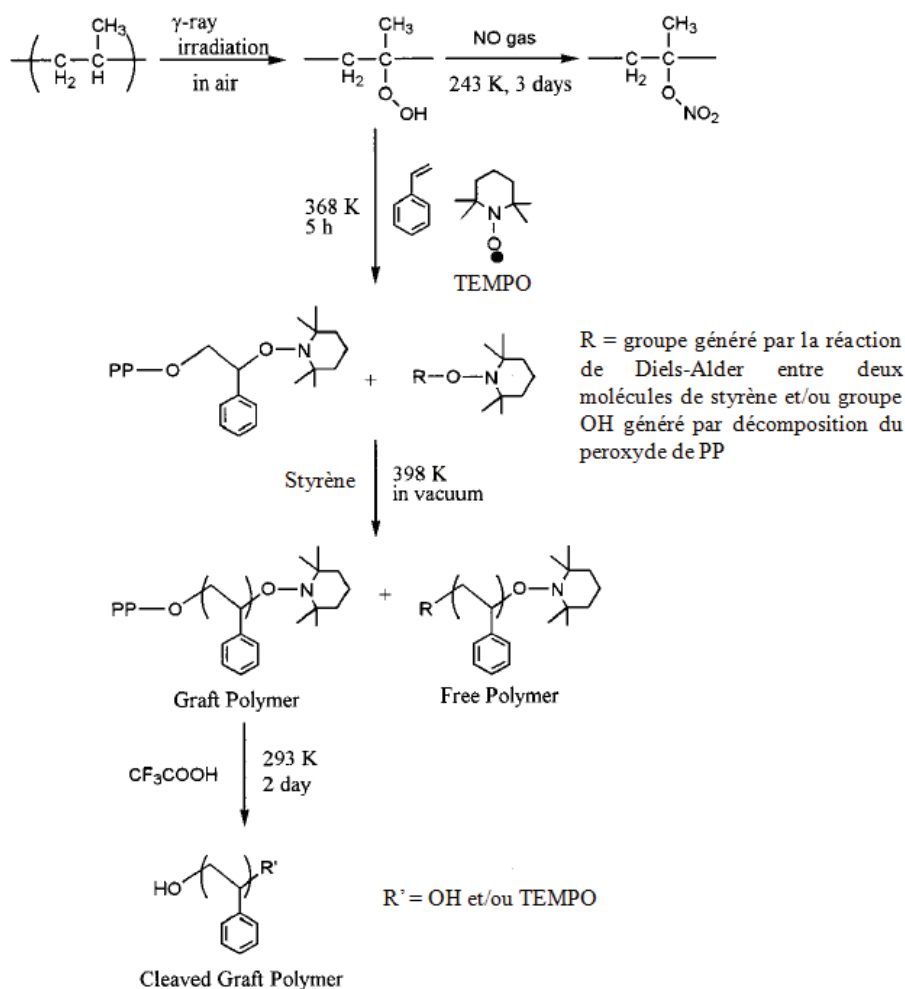


Figure 28 : Mécanisme de greffage du PS sur du PP, selon Miwa et coll.^[126]

Ici, des fonctions hydroperoxydes formées sur le PP par une irradiation γ dans l'air sont utilisées comme macroamorceurs (à environ 95°C) à la place du peroxyde de benzoyle. Quand l'intensité de l'irradiation augmente, le taux greffage augmente (taux de greffage d'environ 30 wt% pour une irradiation de 12 kGy et d'environ 80 wt% pour une irradiation de 35 kGy) car la quantité de groupes peroxydes sur le PP augmente (il n'y a pas de greffage quand il n'y a pas d'irradiation)^[127]. La présence de TEMPO diminue le taux de greffage et permet de le contrôler en formant des espèces dites « dormantes », réactivées en augmentant la température à 125°C (Figure 28). Le PS libre formé au cours de la réaction de greffage sur le PP et le PS issu d'une réaction de degreffage ont approximativement les mêmes masses molaires en nombre et les mêmes dispersités (Figure 28). Le PS à bout de chaîne nitroxyde greffé sur le PP peut alors être utilisé comme macroamorceur pour une réaction d'extension de chaîne. La masse molaire en nombre des PS greffés augmente ainsi et le copolymère obtenu possède une faible dispersité (≈ 1.2)^[126].

Dans la dernière décennie, la polymérisation radicalaire contrôlée par voie NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) s'est affirmée comme un outil puissant pour contrôler la taille, la structure et la composition chimique des polymères. La NMP a fait l'objet d'un grand nombre d'études dans le but de comprendre le mécanisme et la chimie impliquée^[83-88,128], les cinétiques de polymérisation^[89-91,106], de synthétiser de nouveaux polymères^[84,92] et de développer des amorceurs/agents de contrôle plus efficaces^[93-98].

Georges et coll.^[99] ont montré qu'il est possible de synthétiser des polymères de manière contrôlée en utilisant des radicaux nitroxyde ou des alcoxyamines comme agents de contrôle.

Par exemple, les alcoxyamines basées sur les structures du 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)^[104,106], du 2,2,5-triméthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (TIPNO)^[94,98,104,109], et du N-1-diéthylphosphono-2-diméthyl-N-1-diméthylethylN-oxyl (SG1)^[98,104,106,118,129] sont typiquement utilisées comme amorceurs de NMP (Figure 29).

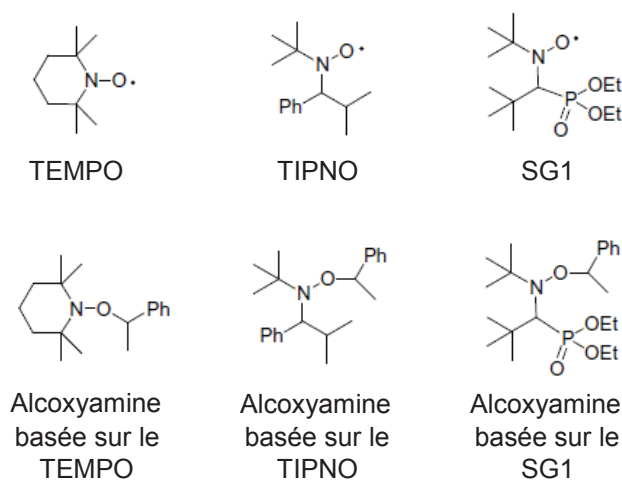
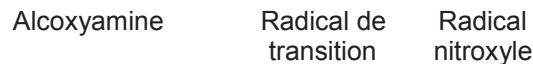


Figure 29: Radicaux nitroxyde et alcoxyamines typiquement utilisés en NMP^[109]

A haute température ($\approx 120^\circ\text{C}$), ces alcoxyamines subissent une rupture homolytique réversible de la liaison NO-C afin de former des radicaux nitroxyde stables et un radical de transition (cf. exemple avec le TIPNO, Figure 30).



nitroxyle TIPNO, selon Ruehl et coll.^[109]

« dormante » (Figure 31).

**coll.**^[109]

peut être introduite sur le fragment alkyle, sur le fragment nitroxyle, ou sur les deux^[109].

solvent^[101,131].

acrylamides^[150-152], les diènes-1,3^[153] et l'acide acrylique^[154].

effet, des réactions de transfert d'atome d'hydrogène entre le radical alkyle et le radical

nitroxye entraine la formation d'une double liaison en fin de chaîne et d'une hydroxylamine^[104,157] en présence de SG1 par exemple (Figure 32)^[158].

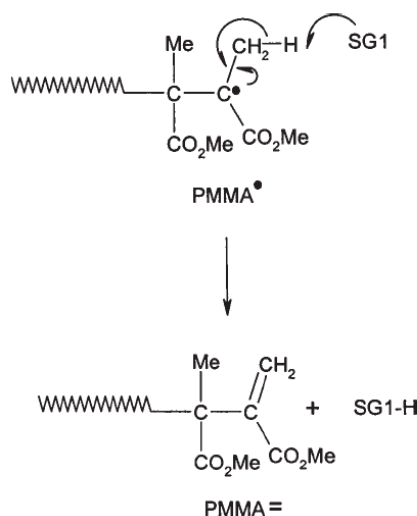


Figure 32: Réaction de transfert d'atome d'hydrogène entre le radical alkyle PMMA• et le radical nitroxye SG1^[158]

Cependant, Charleux et coll.^[110,159,160] ont récemment montré par exemple que la copolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) avec 8.8% de styrène en présence de SG1 était possible à une température de 70°C. Ce résultat confirme que la réaction de transfert d'atome d'hydrogène n'est pas significative lorsque l'on est en présence de moins de 10% de co-monomère styrénique dans le milieu. Charleux et coll.^[120] ont également montré que la polymérisation en masse du MMA en présence d'une alcoxyamine basée sur le SG1 (BlockBuilder) et d'un co-monomère tel que l'acrylonitrile (2.2-8.8 mol%) était possible à 80-100°C.

Dans le même temps, Guillaneuf et coll.^[100,102] ont développé de nouvelles alcoxyamines basées sur un nouveau radical nitroxye (radical stable thermiquement jusqu'à 200°C^[161]), le 2,2-diphenyl-3-phenylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy (DPAIO) (Figure 33), efficaces pour la polymérisation du MMA jusqu'à 70-80% de conversion à 100°C et offrant des chaînes de PMMA capables de réamorcer la polymérisation d'acrylate de *n*-butyle.

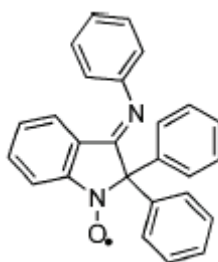


Figure 33: Radical nitroxyle DPAIO

La décomposition thermique des alcoxyamines basées sur le DPAIO peut s'orienter suivant deux voies différentes: rupture de la liaison NO-C et/ou rupture de la liaison N-OC qui dépend de la nature chimique de l'alkyle porté par l'atome d'oxygène^[162].

Le radical nitroxyle TEMPO, le plus utilisé d'après la littérature, et le DPAIO stable à haute température apparaissent donc comme de bons candidats pour notre étude de greffage radicalaire en voie fondu.

III.2. Les radicaux nitroxyle en tant qu'abstracteur d'atome d'hydrogène

En ce qui concerne notre étude, le rôle de piège à radicaux n'est pas le seul qui nous intéresse car ces radicaux nitroxyle peuvent également présenter un rôle d'abstracteur d'atome d'hydrogène^[113,163-165]. Ce comportement pourrait permettre la substitution des peroxydes par ces radicaux nitroxyle.

La production de PP dont on contrôle la rhéologie (CRPP=controlled-rheology polypropylenes) est aujourd'hui assez bien maîtrisée (c'est-à-dire que l'on maîtrise la dégradation du PP). Ces CRPP sont produits industriellement par extrusion réactive en utilisant des peroxydes comme amorceurs. Bien que les peroxydes ont prédominé comme amorceurs pour la production des CRPP, Psarreas et coll.^[32] ont utilisé une alcoxyamine à base de PP (NOR) appelée Ciba Irgatec CR76 lors de la production de CRPP en mélangeur interne type Rheomix afin de comparer son efficacité avec celle du peroxyde L101 (Figure 34).

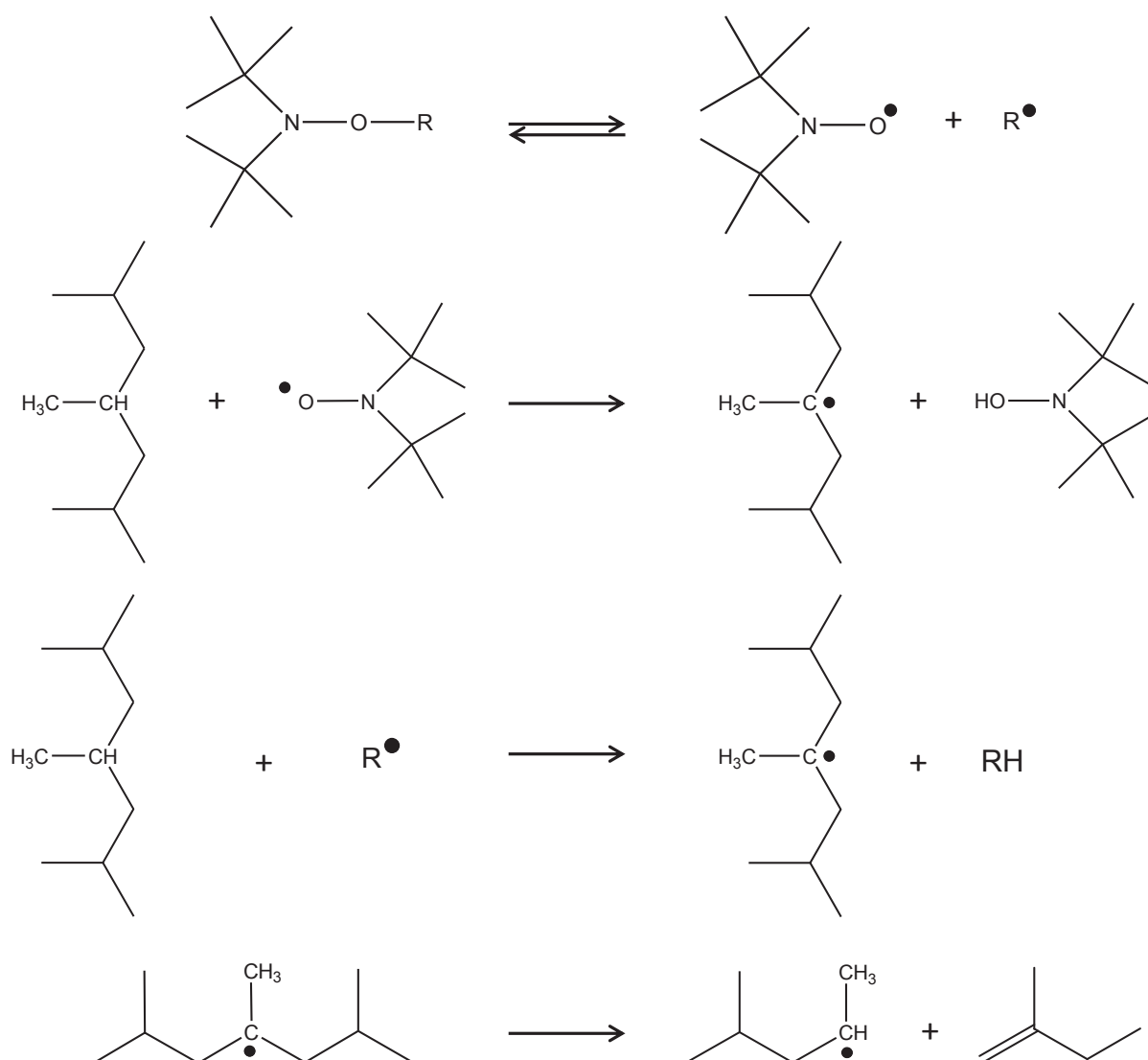


Figure 34 : Mécanisme plausible de dégradation du PP amorcé par un NOR proposé par Psarreas et coll.^[32]

Plusieurs échantillons de CRPP ont été testés par CES (Chromatographie d'Exclusion Stérique) afin de déterminer la distribution des masses molaires et les masses molaires moyennes (Tableau 7).

Tableau 7: Masses molaires de CRPPs déterminées par CES^[32]

Sample	PDI	M_N	M_W	M_V	M_Z	M_{Z+1}
Pure PP, 230°C	5.1	56,100	286,000	237,000	732,000	1,392,000
Pure PP, 250°C	7.4	30,100	222,300	185,000	545,000	1,013,000
Pure PP, 290°C	8.6	18,400	157,300	132,700	357,000	632,000
PP + 0.75% peroxide, 290°C	7.1	20,600	145,300	123,800	318,000	553,000
PP + 0.75% NOR, 290°C	8.5	17,300	147,500	124,800	326,000	562,000
PP + 1.5% NOR, 250°C	5.9	28,700	170,000	145,200	371,000	648,000
PP + 1.5% NOR, 290°C	9.7	12,100	117,500	100,200	246,000	408,000
PP + 3% NOR, 290°C	6.0	18,800	105,100	91,200	209,000	345,000

Pour du PP pur, quand la température augmente de 230 à 290°C, il y a une diminution des masses molaires moyennes ($M_w \approx 286000$ et 157000 respectivement ; $M_n \approx 56000$ et 18000 respectivement) et une augmentation de la dispersité (5.1 et 8.6 respectivement) dues à une dégradation thermique (Tableau 7 et Figure 35).

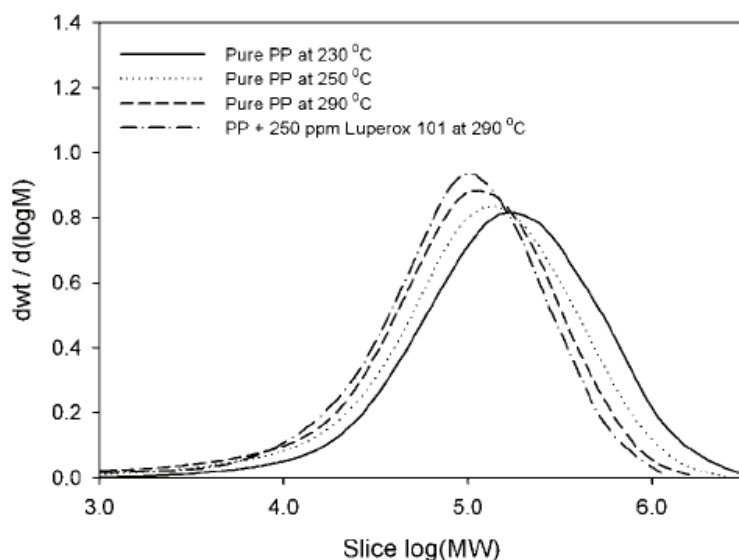


Figure 35 : Distribution des masses molaires de CRPP produits à partir de PP pur à 230, 250 et 290°C puis à partir de PP avec 250ppm de L101 à 290°C^[32]

L'ajout de L101 (0.75 wt%) à 290°C diminue encore la masse molaire moyenne en poids ($M_w \approx 145000$) car des réactions de β -scissions interviennent, tout en diminuant la dispersité (7.1) car la masse molaire moyenne en nombre augmente légèrement (≈ 21000) (Tableau 7 et Figure 35). De-même, augmenter la quantité de NOR (de 0.75 à 3 wt%), à 290°C, diminue la masse molaire moyenne en poids ($M_w \approx 147000$ et 105000 respectivement) et conduit à une distribution des masses molaires plus étroite (dispersité de 8.5 et 6 respectivement) (Tableau 7 et Figure 36).

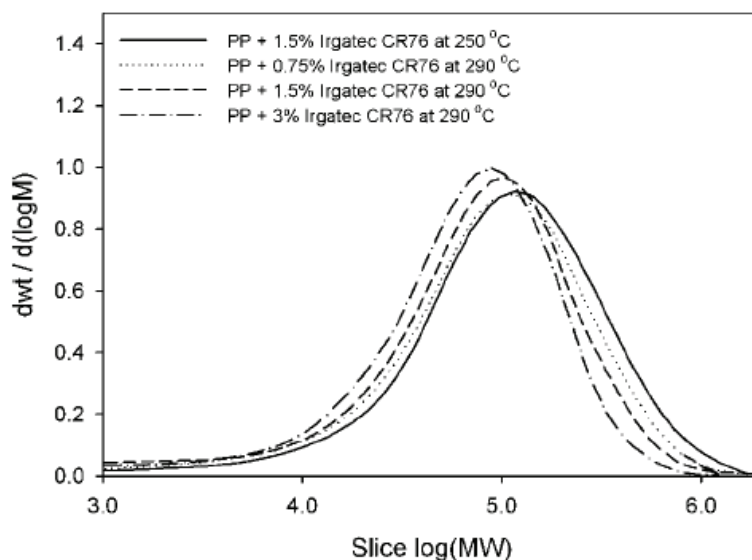


Figure 36 : Distribution des masses molaires de CRPP produits à partir de PP avec 1.5% d'Irgatec CR76 à 250°C, puis à partir de PP avec 0.75, 1.5 et 3% d'Irgatec CR76 à 290°C^[32]

Généralement, l'augmentation de la température ou de la concentration en générateur de radicaux décale la courbe des masses molaires vers des masses molaires plus faibles et diminue la masse molaire moyenne (Figure 36). De plus, l'ajout de générateur de radicaux (peroxyde ou NOR) conduit à une diminution de la viscosité et à un comportement plus Newtonien. Il ressort alors de ces expériences qu'il n'y a pas de grandes différences entre l'utilisation de 0.75 wt% de peroxyde ou de NOR (c'est-à-dire que l'on obtient à peu près les mêmes masses molaires et les mêmes distributions de masses molaires). Les analyses de MFI suggèrent également que le NOR est plus efficace à 250°C qu'à 290°C. D'une manière générale, on peut conclure que l'augmentation de la température ou de la concentration en générateur de radicaux entraîne une baisse des dispersités^[32].

D'autre part, selon Tanko^[166], le radical nitroxyle PINO (N-oxyl phthalimide) a une plus grande réactivité vis-à-vis de l'abstraction d'atome d'hydrogène que les autres radicaux nitroxyle^[113,167-169] grâce à ses groupements carbonyle qui favorisent une forte densité électronique sur l'oxygène (Figure 37).

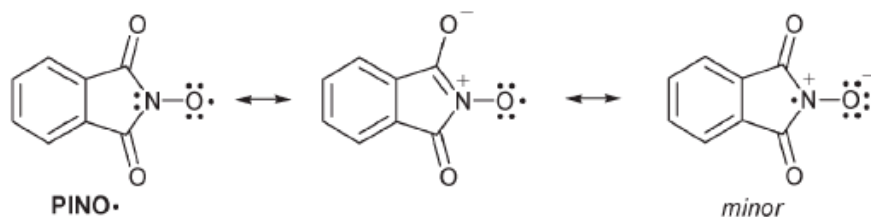


Figure 37 : Délocalisation électronique au niveau des atomes d'oxygène du radical nitroxyle PINO^[166]

Le radical PINO est issu de la réaction entre la N-hydroxyphthalimide (NHPI-Figure 38) et un métal de transition tel que le Co_(II) utilisé comme amorceur^[113,166,167].

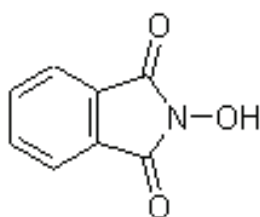


Figure 38 : NHPI

Les radicaux nitroxy ou les alcoxyamines correspondantes semblent donc être de bons candidats pour substituer les peroxydes (rôle d'abstracteur d'atome d'hydrogène) et/ou pour compléter le rôle de ceux-ci afin d'améliorer le contrôle des réactions secondaires (rôle de piège à radicaux) lors des réactions de greffage radicalaire de monomères polaires sur polyoléfine en voie fondu.

CONCLUSION

Le greffage des polyoléfines par un monomère polaire comme l'AM en mélangeur interne type Rheomix et/ou en (mini)extrudeuse représente un important secteur de la R&D dans le domaine des polymères. Il permet en effet de modifier une ou plusieurs propriétés des polyoléfines. Ce greffage nécessite cependant l'utilisation de radicaux provenant le plus souvent de la décomposition d'un peroxyde du fait de la faible réactivité des polyoléfines ce qui rend la réaction non sélective. Des réactions secondaires telles que la réticulation et la scission de chaîne, selon la polyoléfine étudiée, peuvent en effet être observées et endommager ainsi la microstructure finale du polymère.

De plus, de nombreux paramètres expérimentaux comme la nature chimique du polymère à greffer, la concentration des réactifs ou bien encore les paramètres du procédé comme la température, la géométrie des vis, leur vitesse de rotation et le débit d'alimentation, influencent la réaction de greffage et les réactions secondaires.

En mélangeur interne type Rheomix, les degrés de greffage d'AM sur polyoléfine sont généralement compris entre 0.2 et 2 wt%, à une température comprise entre 110 et 200°C, une concentration en amorceur (généralement un peroxyde) comprise entre 0.1 et 5 wt% et une concentration en AM initiale pouvant atteindre 8 wt% par rapport au polymère. En extrudeuse, les degrés de greffage d'AM sont généralement compris entre 0.1 et 3 wt%, à une température comprise entre 160 et 260°C, une concentration en amorceur (généralement un peroxyde) comprise entre 0.1 et 5 wt% et une concentration en AM initiale pouvant atteindre 11 wt% par rapport au polymère.

La troisième partie de cette étude bibliographique montre que les radicaux nitroxyle, ou les alcoxyamines correspondantes, apparaissent être de bons candidats afin de substituer et/ou de compléter le rôle des peroxydes lors du greffage radicalaire des polyoléfines par de l'AM. Ils sont en effet utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles et notamment dans la polymérisation radicalaire contrôlée par voie NMP (Nitroxide-Mediated Polymerization). Ils peuvent alors servir à piéger des radicaux et ainsi former des espèces dites « dormantes » dans le milieu afin de permettre le contrôle de la quantité d'espèces actives et donc d'améliorer le contrôle des réactions de greffage et des réactions secondaires. Un radical nitroxyle, ou une

alcoxyamine correspondante, peut aussi être utilisé en tant qu'abstracteur d'atome d'hydrogène ce qui sera développé au cours de notre projet.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Russell, K. E. Free Radical Graft Polymerization and Copolymerization at Higher Temperatures. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1007-1038.
- [2] Moad, G. The Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion. *Progress in Polymer Science* **1999**, 24, 81-142.
- [3] Passaglia, E.; Coiai, S.; Augier, S. Control of Macromolecular Architecture During the Reactive Functionalization in the Melt of Olefin Polymers. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 911-947.
- [4] Bettini, S. H. P.; Agnelli, J. A. M. Grafting of Maleic Anhydride Onto Polypropylene by Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85, 2706-2717.
- [5] van Duin, M. Grafting of Polyolefins With Maleic Anhydride: Alchemy or Technology? *Macromolecular Symposia* **2003**, 202, 1-10.
- [6] Feldman, D. Polyblend Compatibilization. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **2005**, A42, 587-605.
- [7] Koning, C.; van Duin, M.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. Strategies for Compatibilization of Polymer Blends. *Progress in Polymer Science* **1998**, 23, 707-757.
- [8] Xanthos, M.; Dagli, S. S. Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing. *Polymer Engineering and Science* **1991**, 31, 929-935.
- [9] Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2000**, 28, 1-63.
- [10] Ray, S. S.; Okamoto, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review From Preparation to Processing. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1539-1641.
- [11] Ciardelli, F.; Coiai, S.; Passaglia, E.; Pucci, A.; Ruggeri, G. Nanocomposites Based on Polyolefins and Functional Thermoplastic Materials. *Polymer International* **2008**, 57, 805-836.
- [12] Coiai, S.; Passaglia, E.; Aglietto, M.; Ciardelli, F. Control of Degradation Reactions During Radical Functionalization of Polypropylene in the Melt. *Macromolecules* **2004**, 37, 8414-8423.
- [13] White, J. L.; Sasaki, A. Free Radical Graft Polymerization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2003**, 42, 711-735.

- [14] DeRoover, B.; Sclavons, M.; Carlier, V.; Devaux, J.; Legras, R.; Momtaz, A. Molecular Characterization of Maleic Anhydride-Functionalized Polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1995**, *33*, 829-842.
- [15] Aghjeh, M. K. R.; Nazockdast, H.; Assempour, H. Parameters Affecting the Free-Radical Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto Linear Low-Density Polyethylene in an Internal Mixer. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 141-149.
- [16] Premphet, K.; Chalearmthitipa, S. Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto Elastomeric Ethylene-Octene Copolymer by Reactive Extrusion. *Polymer Engineering and Science* **2001**, *41*, 1978-1986.
- [17] Abbas, L.; Bouquey, M.; Flat, J. J.; Muller, R. New Method for Post-Processing, Crosslinking Reaction. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 1238-1246.
- [18] Sheshkali, H. R. Z.; Assempour, H.; Nazockdast, H. Parameters Affecting the Grafting Reaction and Side Reactions Involved in the Free-Radical Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto High-Density Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 1869-1881.
- [19] Sclavons, M.; Carlier, V.; DeRoover, B.; Franquinet, P.; Devaux, J.; Legras, R. The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *62*, 1205-1210.
- [20] Machado, A. V.; Covas, J. A.; van Duin, M. Effect of Polyolefin Structure on Maleic Anhydride Grafting. *Polymer* **2001**, *42*, 3649-3655.
- [21] Machado, A. V.; Covas, J. A. A Study of Grafting Reactions During Processing of Polyolefins. *Advances in Polymer Technology* **2004**, *23*, 196-210.
- [22] van Duin, M.; Machado, A. V.; Covas, J. A Look Inside the Extruder: Evolution of Chemistry, Morphology and Rheology Along the Extruder Axis During Reactive Processing and Blending. *Macromolecular Symposia* **2001**, *170*, 29-39.
- [23] Ganzeveld, K. J.; Janssen, L. P. B. M. The Grafting of Maleic-Anhydride on High-Density Polyethylene in An Extruder. *Polymer Engineering and Science* **1992**, *32*, 467-474.
- [24] Bray, T.; Damiris, S.; Grace, A.; Moad, G.; O'Shea, M.; Rizzardo, E.; Van Diepen, G. Developments in the Synthesis of Maleated Polyolefins by Reactive Extrusion. *Macromolecular Symposia* **1998**, *129*, 109-118.
- [25] Cha, J.; White, J. L. Maleic Anhydride Modification of Polyolefin in an Internal Mixer and a Twin-Screw Extruder: Experiment and Kinetic Model. *Polymer Engineering and Science* **2001**, *41*, 1227-1237.
- [26] Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J. J.; Michel, A. Melt Grafting of Polymethyl Methacrylate Onto Poly(Ethylene-Co-1-Octene) by Reactive Extrusion: Model Compound Approach. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 5215-5226.

- [27] Cassagnau, P.; Fenouillot, F. Rheological Study of Mixing in Molten Polymers: 1-Mixing of Low Viscous Additives. *Polymer* **2004**, *45*, 8019-8030.
- [28] Cassagnau, P.; Fenouillot, F. Rheological Study of Mixing in Molten Polymers: 2-Mixing of Reactive Systems. *Polymer* **2004**, *45*, 8031-8040.
- [29] Martinez, J. G.; Benavides, R.; Guerrero, C.; Reyes, B. E. UV Sensitisation of Polyethylenes for Grafting of Maleic Anhydride. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *86*, 129-134.
- [30] Martinez, J. G.; Benavides, R.; Guerrero, C. Ultraviolet Preirradiation of High-Density Polyethylene for the Grafting of Maleic Anhydride During Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 2882-2888.
- [31] Zhang, Y. C.; Chen, J. Y.; Li, H. L. Functionalization of Polyolefins With Maleic Anhydride in Melt State Through Ultrasonic Initiation. *Polymer* **2006**, *47*, 4750-4759.
- [32] Psarreas, A.; Tzoganakis, C.; McManus, N.; Penlidis, A. Nitroxide-Mediated Controlled Degradation of Polypropylene. *Polymer Engineering and Science* **2007**, *47*, 2118-2123.
- [33] Hettema, R.; Van Tol, J.; Janssen, L. P. B. M. In-Situ Reactive Blending of Polyethylene and Polypropylene in Co-Rotating and Counter-Rotating Extruders. *Polymer Engineering and Science* **1999**, *39*, 1628-1641.
- [34] Pesneau, I.; Champagne, M. F.; Huneault, M. A. Glycidyl Methacrylate-Grafted Linear Low-Density Polyethylene Fabrication and Application for Polyester/Polyethylene Bonding. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *91*, 3180-3191.
- [35] Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J.; Michel, A. Free Radical Melt Grafting of Methacrylic Ester Onto Polyolefin Backbone: Model Compound Approach. *Macromolecular Symposia* **2008**, *275*, 275-281.
- [36] Ranganathan, S.; Baker, W. E.; Russell, K. E.; Whitney, R. A. Peroxide-Initiated Crafting of Maleic Anhydride Onto Linear and Branched Hydrocarbons. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3817-3825.
- [37] Machado, A. V.; Covas, J. A.; van Duin, M. Monitoring Polyolefin Modification Along the Axis of a Twin Screw Extruder. I. Effect of Peroxide Concentration. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 58-68.
- [38] Berzin, F.; Vergnes, B.; Canevarolo, S. V.; Machado, A. V.; Covas, J. A. Evolution of the Peroxide-Induced Degradation of Polypropylene Along a Twin-Screw Extruder: Experimental Data and Theoretical Predictions. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 2082-2090.
- [39] Abacha, N.; Fellahi, S. Synthesis of Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride Compatibilizer and Evaluation of Nylon 6/Polypropylene Blend Properties. *Polymer International* **2005**, *54*, 909-916.

- [40] Machado, A. V.; van Duin, M.; Covas, J. A. Monitoring Polyolefin Modification Along the Axis of a Twin-Screw Extruder. II. Maleic Anhydride Grafting. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3919-3932.
- [41] Verbeek, C.; Hanipah, S. Grafting Itaconic Anhydride Onto Polyethylene Using Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *116*, 3118-3126.
- [42] Grigoryeva, O. P.; Karger-Kocsis, J. Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto an Ethylene - Propylene-Diene Terpolymer (EPDM). *European Polymer Journal* **2000**, *36*, 1419-1429.
- [43] Oliphant, K. E.; Russell, K. E.; Baker, W. E. Melt Grafting of A Basic Monomer on to Polyethylene in A Twin-Screw Extruder - Reaction-Kinetics. *Polymer* **1995**, *36*, 1597-1603.
- [44] Shi, D.; Yang, J. H.; Yao, Z. H.; Wang, Y.; Huang, H. L.; Jing, W.; Yin, J. H.; Costa, G. Functionalization of Isotactic Polypropylene With Maleic Anhydride by Reactive Extrusion: Mechanism of Melt Grafting. *Polymer* **2001**, *42*, 5549-5557.
- [45] Liu, N. C.; Baker, W. E.; Russell, K. E. Functionalization of Polyethylenes and Their Use in Reactive Blending. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *41*, 2285-2300.
- [46] Shing, J. B. W.; Baker, W. E.; Russell, K. E.; Whitney, R. A. Effect of Reaction Conditions on the Grafting of 2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate Onto Hydrocarbon Substrates. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 1691-1702.
- [47] Bremner, T.; Rudin, A. Peroxide Modification of Linear Low-Density Polyethylene - A Comparison of Dialkyl Peroxides. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *49*, 785-798.
- [48] Chen, Z.; Fang, P. F.; Wang, H. M.; Wang, S. J. Effect of the Graft Yield of Maleic Anhydride on the Rheological Behaviors, Mechanical Properties, Thermal Properties, and Free Volumes of Maleic Anhydride Grafted High-Density Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 985-992.
- [49] Fang, H.; Ma, X. Q.; Feng, L. X.; Wang, K. S.; Cao, B. Effects of Screw Configurations on the Grafting of Maleic Anhydride Grafted Low-Density Polyethylene in Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 3652-3661.
- [50] Hu, G. H.; Flat, J. J.; Lambla, M. Exchange and Free-Radical Grafting Reactions in Reactive Extrusion. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **1993**, *75*, 137-157.
- [51] Chandranupap, P.; Bhattacharya, S. N. Reactive Processing of Polyolefins With MAH and GMA in the Presence of Various Additives. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 2405-2415.
- [52] Dorscht, B. M.; Tzoganakis, C. Reactive Extrusion of Polypropylene With Supercritical Carbon Dioxide: Free Radical Grafting of Maleic Anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87*, 1116-1122.

- [53] Henry, G. R. P.; Drooghaag, X.; Rousseaux, D. D. J.; Sclavons, M.; Devaux, J.; Marchand-Brynaert, J.; Carlier, V. A Practical Way of Grafting Maleic Anhydride Onto Polypropylene Providing High Anhydride Contents Without Sacrificing Excessive Molar Mass. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 2936-2947.
- [54] Shi, D.; Hu, G. H.; Li, R. K. Y. Concept of Nano-Reactor for the Control of the Selectivity of the Free Radical Grafting of Maleic Anhydride Onto Polypropylene in the Melt. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 3780-3784.
- [55] Angot, S.; Murthy, K. S.; Taton, D.; Gnanou, Y. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7218-7225.
- [56] Barre, G.; Taton, D.; Lastcoueres, D.; Vincent, J. M. Closer to the "Ideal Recoverable Catalyst" for Atom Transfer Radical Polymerization Using a Molecular Non-Fluorous Thermomorphic System. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7764-7765.
- [57] Francis, R.; Lepoittevin, B.; Taton, D.; Gnanou, Y. Toward an Easy Access to Asymmetric Stars and Miktoarm Stars by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9001-9008.
- [58] Houga, C.; Le Meins, J. F.; Borsali, R.; Taton, D.; Gnanou, Y. Synthesis of ATRP-Induced Dextran-b-Polystyrene Diblock Copolymers and Preliminary Investigation of Their Self-Assembly in Water. *Chemical Communications* **2007**, 3063-3065.
- [59] Taton, D.; Gnanou, Y.; Matmour, R.; Angot, S.; Hou, S.; Francis, R.; Lepoittevin, B.; Moinard, D.; Babin, J. Controlled Polymerizations As Tools for the Design of Star-Like and Dendrimer-Like Polymers. *Polymer International* **2006**, *55*, 1138-1145.
- [60] Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 337-377.
- [61] Coessens, V. M. C.; Matyjaszewski, K. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of Chemical Education* **2010**, *87*, 916-919.
- [62] Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Media: Homogeneous and Heterogeneous Systems. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 2083-2134.
- [63] Shipp, D. A.; Wang, J. L.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005-8008.
- [64] Matyjaszewski, K.; Wei, M. L.; Xia, J. H.; McDermott, N. E. Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161-8164.
- [65] Matyjaszewski, K.; Wang, J. L.; Grimaud, T.; Shipp, D. A. Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1527-1534.

- [66] Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Luokala, B. B.; Siclovan, T. M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. Polymers at Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in the Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers From Silicon Surfaces in the Absence of Untethered Sacrificial Initiator. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716-8724.
- [67] Darcos, V.; Dureault, A.; Taton, D.; Gnanou, Y.; Marchand, P.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P.; Destarac, M.; Leising, F. Synthesis of Hybrid Dendrimer-Star Polymers by the RAFT Process. *Chemical Communications* **2004**, 2110-2111.
- [68] Dureault, A.; Taton, D.; Destarac, M.; Leising, F.; Gnanou, Y. Synthesis of Multifunctional Dithioesters Using Tetraphosphorus Decasulfide and Their Behavior As RAFT Agents. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5513-5519.
- [69] Vijayakrishna, K.; Jewrajka, S. K.; Ruiz, A.; Marcilla, R.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Gnanou, Y. Synthesis by RAFT and Ionic Responsiveness of Double Hydrophilic Block Copolymers Based on Ionic Liquid Monomer Units. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299-6308.
- [70] Dureault, A.; Gnanou, Y.; Taton, D.; Destarac, M.; Leising, F. Reaction of Cyclic Tetrathiophosphates With Carboxylic Acids As a Means to Generate Dithioesters and Control Radical Polymerization by RAFT. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 2869-2872.
- [71] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [72] Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
- [73] Moad, G.; Chen, M.; Haussler, M.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Functional Polymers for Optoelectronic Applications by RAFT Polymerization. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 492-519.
- [74] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. End-Functional Polymers, Thiocarbonylthio Group Removal/Transformation and Reversible Addition-Fragmentation-Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Polymer International* **2011**, *60*, 9-25.
- [75] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62*, 1402-1472.
- [76] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Radical Addition-Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis. *Polymer* **2008**, *49*, 1079-1131.
- [77] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A First Update. *Australian Journal of Chemistry* **2006**, *59*, 669-692.

- [78] Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Advances in RAFT Polymerization: the Synthesis of Polymers With Defined End-Groups. *Polymer* **2005**, *46*, 8458-8468.
- [79] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, *58*, 379-410.
- [80] Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; Mcleary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization. I. The Current Situation. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 5809-5831.
- [81] Chaduc, I.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B. RAFT Polymerization of Methacrylic Acid in Water. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1241-1247.
- [82] Rieger, J.; Stoffelbach, F.; Bui, C.; Alaimo, D.; Jerome, C.; Charleux, B. Amphiphilic Poly(Ethylene Oxide) Macromolecular RAFT Agent As a Stabilizer and Control Agent in Ab Initio Batch Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065-4068.
- [83] Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. Terminology for Reversible-Deactivation Radical Polymerization Previously Called "Controlled" Radical or "Living" Radical Polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure and Applied Chemistry* **2010**, *82*, 483-491.
- [84] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [85] Studer, A.; Schulte, T. Nitroxide-Mediated Radical Processes. *Chemical Record* **2005**, *5*, 27-35.
- [86] Gerard, P.; Couvreur, L.; Magnet, S.; Ness, J.; Schmidt, S. *Controlled Architecture Polymers at Arkema: Synthesis, Morphology and Properties of All-Acrylic Block Copolymers*; 2009; pp 361-373.
- [87] Brinks, M. K.; Studer, A. Polymer Brushes by Nitroxide-Mediated Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1043-1057.
- [88] Sciannamea, V.; Jerome, R.; Detrembleur, C. In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 1104-1126.
- [89] Fischer, H.; Souaille, M. The Persistent Radical Effect in Living Radical Polymerization - Borderline Cases and Side-Reactions. *Chimia* **2001**, *55*, 109-113.
- [90] Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerizations. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 151-165.
- [91] Goto, A.; Fukuda, T. Kinetics of Living Radical Polymerization. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 329-385.

- [92] Matyjaszewski, K. Macromolecular Engineering by Controlled/Living Ionic and Radical Polymerizations. *Macromolecular Symposia* **2001**, 174, 51-67.
- [93] Moad, G.; Rizzardo, E. Alkoxyamine-Initiated Living Radical Polymerization: Factors Affecting Alkoxyamine Homolysis Rates. *Macromolecules* **1995**, 28, 8722-8728.
- [94] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 3904-3920.
- [95] Zink, M. O.; Kramer, A.; Nesvadba, P. New Alkoxyamines From the Addition of Free Radicals to Nitrones or Nitroso Compounds As Initiators for Living Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **2000**, 33, 8106-8108.
- [96] Wetter, C.; Gierlich, J.; Knoop, C. A.; Muller, C.; Schulte, T.; Studer, A. Steric and Electronic Effects in Cyclic Alkoxyamines - Synthesis and Applications As Regulators for Controlled/Living Radical Polymerization. *Chemistry-A European Journal* **2004**, 10, 1156-1166.
- [97] Drockenmuller, E.; Catala, J. M. Synthesis of a New Stable Beta-Sulfinyl Nitroxide and the Corresponding Alkoxyamine for Living/Controlled Radical Polymerization of Styrene: Kinetic and ESR Studies. *Macromolecules* **2002**, 35, 2461-2466.
- [98] Chauvin, F.; Dufils, P. E.; Gigmes, D.; Guillaneuf, Y.; Marque, S. R.; Tordo, P.; Bertin, D. Nitroxide-Mediated Polymerization: The Pivotal Role of the K(d) Value of the Initiating Alkoxyamine and the Importance of the Experimental Conditions. *Macromolecules* **2006**, 39, 5238-5250.
- [99] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. Narrow Molecular-Weight Resins by A Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987-2988.
- [100] Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Guillaneuf, Y.; Morozov, S. V.; Bagryanskaya, E. G. Hydrogen-Transfer Reaction in Nitroxide Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate: 2,2-Diphenyl-3-Phenylimino-2,3-Dihydroindol-1-Yloxyl Nitroxide (DPAIO) Vs. TEMPO. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2008**, 46, 6828-6842.
- [101] Gigmes, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillaneuf, Y. Kinetic Modeling of Nitroxide-Mediated Polymerization: Conditions for Living and Controlled Polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations* **2009**, 18, 402-419.
- [102] Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. First Effective Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **2007**, 40, 3108-3114.
- [103] Guillaneuf, Y.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Versace, D. L.; Lalevee, J.; Fouassier, J. P. Toward Nitroxide-Mediated Photopolymerization. *Macromolecules* **2010**, 43, 2204-2212.
- [104] Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Marque, S. R.; Tordo, P.; Bertin, D. Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate Using an SG1-Based Alkoxyamine: How the

- Penultimate Effect Could Lead to Uncontrolled and Unliving Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, 1278-1288.
- [105] Gigmes, D.; Dufils, P. E.; Gle, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillaneuf, Y. Intermolecular Radical 1,2-Addition of the BlocBuilder MA Alkoxyamine Onto Activated Olefins: a Versatile Tool for the Synthesis of Complex Macromolecular Architecture. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, 1624-1631.
- [106] Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S. R.; Tordo, P. Kinetic Subtleties of Nitroxide Mediated Polymerization. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 2189-2198.
- [107] Wang, Y. X.; Hutchinson, R. A.; Cunningham, M. E. A Semi-Batch Process for Nitroxide Mediated Radical Polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, 290, 230-241.
- [108] Aldabbagh, F.; Busfield, W. K.; Jenkins, I. D.; Thang, S. H. The Reactivity of Nitroxides Towards Alkenes. *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, 3673-3676.
- [109] Ruehl, J.; Morimoto, C.; Stevens, D. J.; Braslau, R. Carboxylic Acid- and Hydroxy-Functionalized Alkoxyamine Initiators for Nitroxide Mediated Radical Polymerization. *Reactive & Functional Polymers* **2008**, 68, 1563-1577.
- [110] Dire, C.; Belleney, J.; Nicolas, J.; Bertin, D.; Magnet, S.; Charleux, B. Beta-Hydrogen Transfer From Poly(Methyl Methacrylate) Propagating Radicals to the Nitroxide SG1: Analysis of the Chain-End and Determination of the Rate Constant. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2008**, 46, 6333-6345.
- [111] Ewing, K.; Busfield, W. K.; Jenkins, I. D.; Zetterlund, P. B. Early Propagation Kinetics in the Free Radical Polymerization of Methacrylonitrile Investigated by a Nitroxide Trapping Technique. *Polymer International* **2003**, 52, 1671-1675.
- [112] Sato, E.; Zetterlund, P. B.; Yamada, B.; Busfield, W. K.; Jenkins, I. D. Reaction Behavior of Sterically Hindered Alpha-(Substituted Methyl)Acrylic Esters With Tert-Butoxy Radicals Studied by a Nitroxide Trapping Technique. *Polymer International* **2003**, 52, 1676-1682.
- [113] Tebben, L.; Studer, A. Nitroxides: Applications in Synthesis and in Polymer Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, 50, 5034-5068.
- [114] Grignard, B.; Phan, T.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Dispersion Nitroxide Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using in Situ Formed Stabilizers. *Polymer Chemistry* **2010**, 1, 837-840.
- [115] Chevigny, C.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Schweins, R.; Jestin, J.; Boue, F. Controlled Grafting of Polystyrene on Silica Nanoparticles Using NMP: a New Route Without Free Initiator to Tune the Grafted Chain Length. *Polymer Chemistry* **2011**, 2, 567-571.
- [116] Edeleva, M. V.; Kirilyuk, I. A.; Zubenko, D. P.; Zhurko, I. F.; Marque, S. R.; Gigmes, D.; Guillaneuf, Y.; Bagryanskaya, E. G. Kinetic Study of H-Atom Transfer in Imidazoline-, Imidazolidine-, and Pyrrolidine-Based Alkoxyamines: Consequences for

- Nitroxide-Mediated Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6579-6595.
- [117] Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Chamignon, C.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Copolymerization of Methacrylic Acid and Sodium 4-Styrenesulfonate in Water Solution and One-Pot Synthesis of Amphiphilic Block Copolymer Nanoparticles. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5590-5598.
- [118] Brusseau, S.; Boyron, O.; Schikaneder, C.; Santini, C. C.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate With a Low Amount of Styrene in Ionic Liquid. *Macromolecules* **2011**, *44*, 215-220.
- [119] Brusseau, S.; Belleney, J.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Copolymerization of Methacrylic Acid With Sodium 4-Styrene Sulfonate: Towards New Water-Soluble Macroalkoxyamines for the Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers and Nanoparticles. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 720-729.
- [120] Nicolas, J.; Brusseau, S.; Charleux, B. A Minimal Amount of Acrylonitrile Turns the Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate into an Almost Ideal Controlled/Living System. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 34-47.
- [121] Delaittre, G.; Rieger, J.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Living/Controlled Radical Polymerization of N,N-Diethylacrylamide. *Macromolecules* **2011**, *44*, 462-470.
- [122] Bernhardt, C.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. Synthesis and Use of a New Alkene-Functionalized SG1-Based Alkoxyamine. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 229-235.
- [123] Parvole, J.; Ahrens, L.; Blas, H.; Vinas, J.; Boissiere, C.; Sanchez, C.; Save, M.; Charleux, B. Grafting Polymer Chains Bearing an N-Succinimidyl Activated Ester End-Group Onto Primary Amine-Coated Silica Particles and Application of a Simple, One-Step Approach Via Nitroxide-Mediated Controlled/Living Free-Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 173-185.
- [124] Robert, P. M. Graft polymers with controlled viscosity. [EP 0 837 080 B1]. 1997.
Ref Type: Patent
- [125] Roth, M. Grafting of ethylenically unsaturated monomers onto polymers. [EP 1 115 765 B1]. 1999.
Ref Type: Patent
- [126] Miwa, Y.; Yamamoto, K.; Sakaguchi, M.; Shimada, S. Well-Defined Polystyrene Grafted to Polypropylene Backbone by "Living" Radical Polymerization With TEMPO. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2089-2094.
- [127] Miwa, Y.; Yamamoto, K.; Sakaguchi, M.; Shimada, S. "Living" Radical Graft Polymerization of Styrene to Polypropylene With 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-Oxy. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8234-8236.

- [128] Greszta, D.; Matyjaszewski, K. Mechanism of Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7661-7670.
- [129] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and N-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic Beta-Phosphonylated Nitroxide. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 5929-5939.
- [130] Hodgson, J. L.; Roskop, L. B.; Gordon, M. S.; Lin, C. Y.; Coote, M. L. Side Reactions of Nitroxide-Mediated Polymerization: N-O Versus O-C Cleavage of Alkoxyamines. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 10458-10466.
- [131] Lessard, B.; Tervo, C.; Maric, M. High-Molecular-Weight Poly(Tert-Butyl Acrylate) by Nitroxide-Mediated Polymerization: Effect of Chain Transfer to Solvent. *Macromolecular Reaction Engineering* **2009**, *3*, 245-256.
- [132] Marx, L.; Hemery, P. Synthesis and Evaluation of a New Polar, TIPNO Type Nitroxide for "Living" Free Radical Polymerization. *Polymer* **2009**, *50*, 2752-2761.
- [133] Nicolaye, R.; Marx, L.; Hemery, P.; Matyjaszewski, K. Synthesis and Evaluation of a Functional, Water- and Organo-Soluble Nitroxide for "Living" Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6067-6075.
- [134] Greene, A. C.; Grubbs, R. B. Synthesis and Evaluation of an Ester-Functional Alkoxyamine for Nitroxide-Mediated Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6342-6353.
- [135] Greene, A. C.; Grubbs, R. B. Synthesis and Evaluation of N-Phenylalkoxyamines for Nitroxide-Mediated Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4388-4390.
- [136] Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. Acyclic Beta-Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for "Living"/Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1141-1147.
- [137] Harth, E.; Van Horn, B.; Hawker, C. J. Acceleration in Nitroxide Mediated 'Living' Free Radical Polymerizations. *Chemical Communications* **2001**, 823-824.
- [138] Braslau, R.; O'Bryan, G.; Nilsen, A.; Henise, J.; Thongpaisanwong, T.; Murphy, E.; Mueller, L.; Ruehl, J. The Synthesis and Evaluation of New Alpha-Hydrogen Nitroxides for 'Living' Free Radical Polymerization. *Synthesis-Stuttgart* **2005**, 1496-1506.
- [139] O'Bryan, G.; Nilsen, A.; Braslau, R. Ketone Functionalized Nitroxides: Synthesis, Evaluation of N-Alkoxyamine Initiators, and Derivatization of Polymer Termini. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7848-7854.
- [140] Debuigne, A.; Chan-Seng, D.; Li, L.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. Synthesis and Evaluation of Sterically Hindered 1,1-Diadamantyl Nitroxide As a Low-Temperature Mediator for the Stable Free Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6224-6232.

- [141] Schulte, T.; Siegenthaler, K. O.; Luftmann, H.; Letzel, M.; Studer, A. Nitroxide-Mediated Polymerization of N-Isopropylacrylamide: Electrospray Ionization Mass Spectrometry, Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry, and Multiple-Angle Laser Light Scattering Studies on Nitroxide-Terminated Poly-N-Isopropylacrylamides. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6833-6840.
- [142] Chang, C. C.; Studer, A. Acceleration of the Styryl-TEMPO-Mediated Controlled Radical Styrene Polymerization by Addition of an Efficient Alkoxyamine. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4062-4068.
- [143] Chang, C. C.; Siegenthaler, K. O.; Studer, A. A New Sterically Highly Hindered 7-Membered Cyclic Nitroxide for the Controlled Living Radical Polymerization. *Helvetica Chimica Acta* **2006**, *89*, 2200-2210.
- [144] Miele, S.; Nesvadba, P.; Studer, A. 1-Tert-Butyl-3,3,5,5-Tetraalkyl-2-Piperazinon-4-Oxyls: Highly Efficient Nitroxides for Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2419-2427.
- [145] Schulte, T.; Studer, A. New Seven- and Eight-Membered Cyclic Alkoxyamines for the Living Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3078-3084.
- [146] Knoop, C. A.; Studer, A. Hydroxy- and Silyloxy-Substituted TEMPO Derivatives for the Living Free-Radical Polymerization of Styrene and N-Butyl Acrylate: Synthesis, Kinetics, and Mechanistic Studies. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16327-16333.
- [147] Siegenthaler, K. O.; Studer, A. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization/Increase of Steric Demand in Nitroxides. How Much Is Too Much? *Macromolecules* **2006**, *39*, 1347-1352.
- [148] Mannan, A.; Ichikawa, A.; Miura, Y. Living Radical Polymerization of Styrene Mediated by a Piperidiny-N-Oxyl Radical Having Very Bulky Substituents. *Polymer* **2007**, *48*, 743-749.
- [149] Lagrille, O.; Cameron, N. R.; Lovell, P. A.; Blanchard, R.; Goeta, A. E.; Koch, R. Novel Acyclic Nitroxides for Nitroxide-Mediated Polymerization: Kinetic, Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic, X-Ray Diffraction, and Molecular Modeling Investigations. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 1926-1940.
- [150] Diaz, T.; Fischer, A.; Jonquieres, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Controlled Polymerization of Functional Monomers and Synthesis of Block Copolymers Using Beta-Phosphonylated Nitroxide. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2235-2241.
- [151] Schierholz, K.; Givchchi, M.; Fabre, P.; Nallet, F.; Papon, E.; Guerret, O.; Gnanou, Y. Acrylamide-Based Amphiphilic Block Copolymers Via Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5995-5999.
- [152] Phan, T. N.; Bertin, D. Synthesis of Water-Soluble Homopolymers and Block Copolymers in Homogeneous Aqueous Solution Via Nitroxide-Mediated Polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1886-1895.

- [153] Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J. Accurate Structural Control and Block Formation in the Living Polymerization of 1,3-Dienes by Nitroxide-Mediated Procedures. *Macromolecules* **2000**, *33*, 363-370.
- [154] Couvreur, L.; Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. First Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Acrylic Acid. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260-8267.
- [155] Schumers, J. M.; Fustin, C. A.; Can, A.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S.; Gohy, J. F. Are O-Nitrobenzyl (Meth)Acrylate Monomers Polymerizable by Controlled-Radical Polymerization? *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6504-6513.
- [156] Grubbs, R. B. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility. *Polymer Reviews* **2011**, *51*, 104-137.
- [157] Burguiere, C.; Dourges, M. A.; Charleux, B.; Vairon, J. P. Synthesis and Characterization of Omega-Unsaturated Poly(Styrene-b-n-Butyl Methacrylate) Block Copolymers Using TEMPO-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3883-3890.
- [158] McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B. The Role of Excess Nitroxide in the SGI (N-Tert-Butyl-N-[1-Diethylphosphono-(2,2-Dimethylpropyl)] Nitroxide)-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 2194-2203.
- [159] Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O. Theoretical Expression of the Average Activation-Deactivation Equilibrium Constant in Controlled/Living Free-Radical Copolymerization Operating Via Reversible Termination. Application to a Strongly Improved Control in Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485-5492.
- [160] Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Belleney, J.; Charleux, B.; Marque, S. R.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L. Living Character of Polymer Chains Prepared Via Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of a Small Amount of Styrene at Low Temperature. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274-8282.
- [161] Alberti, A.; Carloni, P.; Greci, L.; Stipa, P.; Neri, C. Antioxidants and Light Stabilizers .2. on the Thermal-Stability of Indolinonic Nitroxides. *Polymer Degradation and Stability* **1993**, *39*, 215-224.
- [162] Gigmes, D.; Gaudel-Siri, A.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P.; Astolfi, P.; Greci, L.; Rizzoli, C. Alkoxyamines of Stable Aromatic Nitroxides: N-O Vs. C-O Bond Homolysis. *Helvetica Chimica Acta* **2006**, *89*, 2312-2326.
- [163] Babiarz, J. E.; Cunkle, G. T.; DeBellis, A. D.; Eveland, D.; Pastor, S. D.; Shum, S. P. The Thermal Reaction of Sterically Hindered Nitroxyl Radicals With Allylic and Benzylic Substrates: Experimental and Computational Evidence for Divergent Mechanisms. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 6831-6834.

- [164] Astolfi, P.; Brandi, P.; Galli, C.; Gentili, P.; Gerini, M. F.; Greci, L.; Lanzalunga, O. New Mediators for the Enzyme Laccase: Mechanistic Features and Selectivity in the Oxidation of Non-Phenolic Substrates. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 1308-1317.
- [165] Johnston, L. J.; Tencer, M.; Scaiano, J. C. Evidence for Hydrogen Transfer in the Photochemistry of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-Oxyl. *Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 2806-2808.
- [166] J.M.Tanko Reaction Mechanisms Part (i) Radical and Radical Ion Reactions. *Annu. Rep. Prog. Chem. , Sect. B* **2005**, *101*, 235-263.
- [167] Annunziatini, C.; Gerini, M. F.; Lanzalunga, O.; Lucarini, M. Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohols Catalyzed by Aryl Substituted N-Hydroxyphthalimides. Possible Involvement of a Charge-Transfer Complex. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 3431-3438.
- [168] Galli, C.; Gentili, P.; Lanzalunga, O. Hydrogen Abstraction and Electron Transfer With Aminoxyl Radicals: Synthetic and Mechanistic Issues. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 4790-4796.
- [169] Recupero, F.; Punta, C. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 3800-3842.

CHAPITRE II: ***Matériaux et méthodes***

I. Caractéristiques des produits utilisés	77
I.1. Le polymère	77
I.2. Les réactifs	78
I.2.1. Le peroxyde	78
I.2.2. Les radicaux nitroxy.....	79
I.2.3. L'anhydride maléique.....	80
II. Techniques utilisées.....	81
II.1. Mélangeurs internes utilisés pour réaliser des mélanges homogènes dans le fondu	81
II.1.1. Le Rheomix 600	81
II.1.2. La mini-extrudeuse	82
II.2. Caractérisation des polymères et sous-produits de la réaction	84
II.2.1. Extraction liquide des sous-produits.....	84
II.2.2. Caractérisation des sous-produits solubles par GC-MS	84
II.2.3. Caractérisation des polymères par spectrométrie RMN	85
II.2.4. Caractérisation des polymères par spectroscopie IR	86
II.2.5. Caractérisation des polymères par rhéologie dynamique	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	90

I. Caractéristiques des produits utilisés

I.1. Le polymère

L'objectif de ce travail étant d'étudier la modification des polymères à l'état fondu, il semble logique d'effectuer nos travaux sur un polymère. Cependant, il faut comparer ce choix à celui de travailler sur une ou des molécules modèles. En effet, il y a beaucoup d'avantages à utiliser des molécules modèles ayant une structure chimique voisine de celle du ou des polymères cibles ne serait-ce que la possibilité d'étudier de manière approfondie les produits de réaction grâce aux techniques chromatographiques ou spectroscopiques. Dans ce dernier cas, la raison principale est que les molécules modèles sont souvent bien plus solubles que les polymères correspondants et que l'on évite des problèmes liés à la viscosité du milieu réactionnel. Pour pouvoir effectuer l'étude dans des conditions de température comparables à celles nécessitées par la fusion du polymère, il suffit de choisir des molécules modèles de masse molaire suffisante, par exemple le pentadécane pour le polyéthylène^[1-3].

Cependant, la modification chimique par voie radicalaire des polyoléfines s'accompagne de réactions secondaires bien connues: la β -scission pour le polypropylène et la ramification consécutive à des réactions de recombinaison pour le polyéthylène. Or, s'il suffit d'une faible occurrence de ces réactions pour modifier de manière drastique les propriétés d'usage du polyéthylène ce qui permet sa caractérisation par exemple par rhéologie: il n'en est pas de même sur des molécules modèles. Ainsi, pour réticuler un polyéthylène conventionnel de masse molaire moyenne en nombre 21000 g/mol, il suffit d'une occurrence d'une réaction par chaîne soit d'environ 1 sur 750 motifs de répétition, valeur très difficile à mesurer sur une petite molécule comme le pentadécane quel que soit le moyen de dosage utilisé.

Vérifier si les radicaux nitroxy permettaient de s'affranchir de ces possibilités de ramification étant un objectif de nos travaux, nous avons donc opté pour un polymère à l'image par exemple des travaux de Van Duin^[4].

Le polymère utilisé est un polyéthylène basse densité (PEBD, $d \approx 0.9$ g/mL) de masse molaire moyenne en nombre et en masse d'environ 21000 et 84000 g/mol, respectivement et de dispersité environ 4. Des analyses de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du carbone 13

à 90°C dans du tétrachloroéthylène deutéré (TCE/C₆D₆) ont permis de déterminer qu'il contient environ 30 ramifications pour 1000 unités éthylène: 4% de ramifications éthyle, 27% de ramifications méthyle, 38% de ramifications butyle et 31% de ramifications supérieurs à quatre atomes de carbone (ramifications dites "longues").

I.2. Les réactifs

I.2.1. Le peroxyde

Le peroxyde utilisé est le 2,5-diméthyl-2,5-di(tertiobutylperoxy)hexane, produit commercialement sous le nom de Luperox 101 (L101-C₁₆H₃₄O₄-Figure 39) et fourni par la société Arkema.

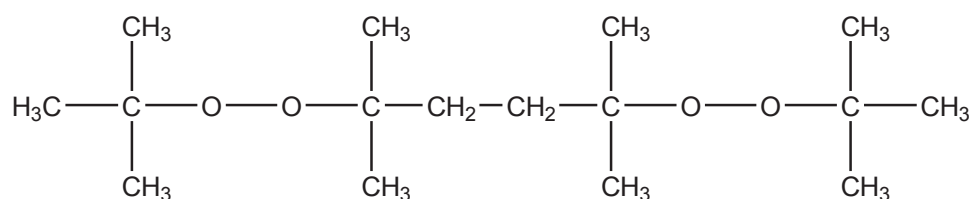


Figure 39: Luperox 101

C'est un liquide incolore de masse molaire M=290 g/mol et de densité d≈0.9 g/mL. L'évolution de son temps de demi-vie en fonction de la température est donnée dans le Tableau 8.

Tableau 8: Temps de demi-vie du Luperox 101 en fonction de la température (données Arkema, E_a≈37 kcal/mol)

Température (°C)	Temps de demi-vie (min)
110	≈ 2150
130	≈ 190
150	≈ 20
170	≈ 3
190	≈ 0.5 (30 s)
210	≈ 0.1 (6 s)
230	≈ 0
250	≈ 0

I.2.2. Les radicaux nitroxyle

Deux radicaux nitroxyle et une alcoxyamine ont été utilisés: le premier radical nitroxyle est le (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl appelé aussi TEMPO ($C_9H_{18}NO$ -Figure 40).

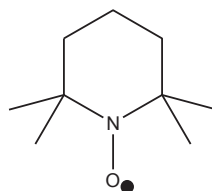


Figure 40: TEMPO

C'est un produit commercial fourni par Aldrich (pureté de 98%). C'est un solide à température ambiante de masse molaire $M=156$ g/mol.

Le deuxième radical nitroxyle est le 2,2-diphenyl-3-phenylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxyle appelé aussi DPAIO ($C_{26}H_{19}N_2O$ -Figure 41).

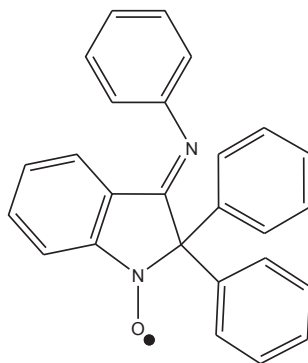


Figure 41: DPAIO

Le DPAIO est un solide à température ambiante, obtenu sous forme de poudre. Sa masse molaire est de 375 g/mol et il a été synthétisé par l'université de Provence.

L'alcoxyamine utilisée est de l'Acyl-PINO ($C_{10}H_7NO_4$ -Figure 42).

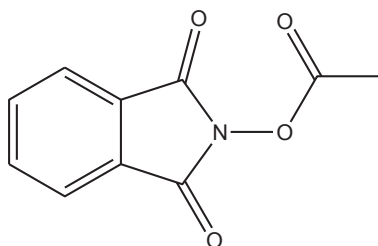


Figure 42: Acyl-PINO

L'Acyl-PINO est un solide à température ambiante (obtenu sous forme de poudre) de masse molaire $M=205$ g/mol et il a été synthétisé par l'université de Provence. Il est obtenu à partir de la N-hydroxyphthalimide appelée aussi NHPI ($C_8H_5NO_3$ -Figure 43)

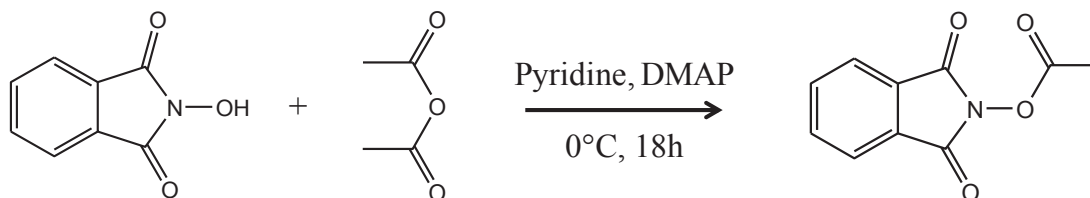


Figure 43: Synthèse de l'Acyl-PINO

I.2.3. L'anhydride maléique

Le monomère utilisé est de l'anhydride maléique (AM, $C_4H_2O_3$ -Figure 44).

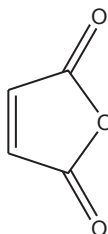


Figure 44: Anhydride maléique

C'est un produit commercial fourni par Aldrich (pureté de 98%) sous forme de briquettes et de masse molaire $M=98$ g/mol.

II. Techniques utilisées

II.1. Mélangeurs internes utilisés pour réaliser des mélanges homogènes dans le fondu

Traditionnellement, le greffage radicalaire sur polyoléfine en voie fondu au laboratoire peut s'effectuer à l'aide de divers appareillages tels que les mélangeurs internes type Rheomix et les mini-extrudeuses. Chacun d'eux comporte des avantages et des inconvénients qui lui sont propres mais ils doivent nécessairement assurer un mélange efficace des réactifs afin que la réaction de greffage soit possible.

II.1.1. Le Rheomix 600

Des pré-mélanges sont réalisés dans un mélangeur interne Rheomix 600 de type Haake dont les pales tournent de façon contrarotative afin d'assurer un mélange homogène (Figure 45).

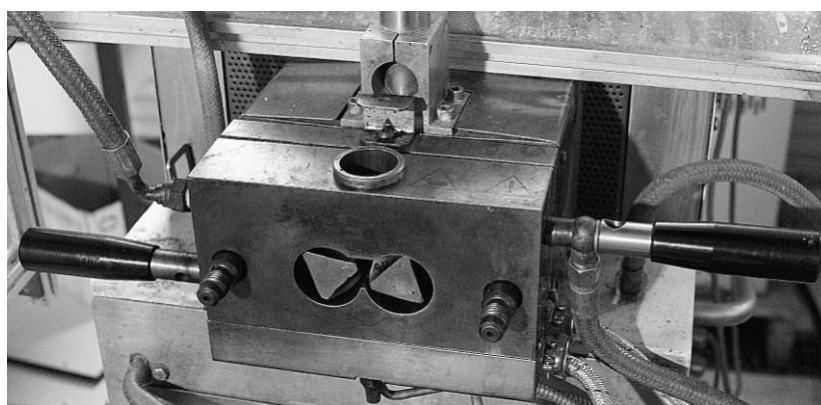


Figure 45: Mélangeur interne Rheomix 600

Cet appareil est instrumenté de manière à pouvoir suivre le couple induit par la matière sur les pales au cours du temps. Durant le mélange, la chambre peut être régulée en température et la vitesse de rotation des pales contrôlée.

Les granulés de PEBD sont introduits dans la chambre chauffée à 110°C. Une fois le couple stable, les autres réactifs du mélange sont introduits puis mélangés à 60 tours par minute sur une durée de 5 minutes avec le PEBD. Ces autres réactifs peuvent être du peroxyde liquide et/ou des radicaux nitroxyle sous forme de poudre et/ou de l'anhydride maléique. La température est maintenue à 110°C dans le but de ne pas amorcer de réaction de greffage radicalaire. En effet, à cette température, le temps de décomposition du peroxyde utilisé (L101) est de plus de 35 heures d'où l'hypothèse que les réactions chimiques au cours du mélange sont négligeables.

Le principal avantage de ce type de mélangeur interne est l'homogénéité du mélange à l'état final. En effet, la matière est en mouvement permanent et la rotation contrarotative des pales assure un mélange efficace. De plus, une fois fermée, la chambre est hermétique ce qui limite l'évaporation des réactifs et la présence d'un flux d'oxygène de l'air susceptible de favoriser des réactions d'oxydation.

Le principal inconvénient est le volume minimum de polymère nécessaire à utiliser avec ce type de mélangeur. Il faut utiliser 50 g de polymère ce qui représente une quantité conséquente lorsque l'on doit ajouter 0.5 ou 1% en masse de radical nitroxyle qui peut être un produit synthétisé par nos partenaires de l'université de Provence et donc disponible forcément en quantité restreinte.

II.1.2. La mini-extrudeuse

Au cours de cette thèse, la majorité des mélanges ont été réalisés dans un mélangeur interne type mini-extrudeuse. Comme son nom l'indique, son principal avantage est sa taille. Elle permet en effet de travailler sur une base de seulement 5 g de polymère ce qui représente un avantage non négligeable lors de l'utilisation de produits non commerciaux comme certains radicaux nitroxyle utilisés dans cette étude.

La mini-extrudeuse est une bi-vis contrarotative (vis coniques interpénétrées) comportant un système de recirculation permettant de faire circuler le polymère fondu pendant le temps désiré avant l'extrusion de celui-ci (Figure 46).

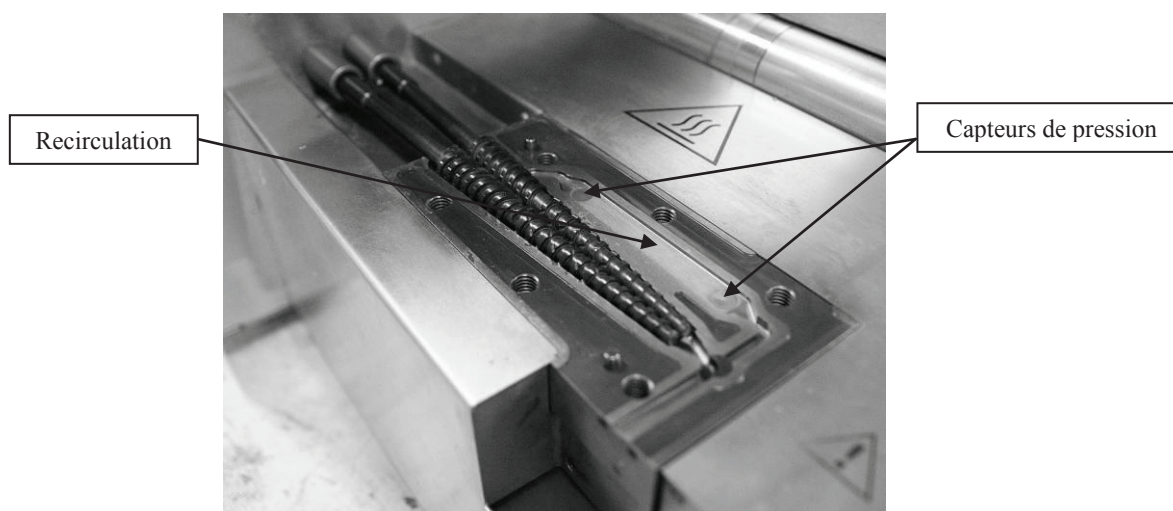


Figure 46: Mini-extrudeuse

Cette recirculation du polymère fondu permet de laisser le mélange circuler pendant le temps nécessaire à son homogénéisation. La mini-extrudeuse comporte des capteurs de pression au niveau des extrémités de la recirculation ainsi que des capteurs de température. De plus, la vitesse de rotation des vis peut être contrôlée et le couple induit par la matière sur les vis peut être suivi en continu au cours de la réaction.

Les granulés de PEBD (5 g) sont introduits dans l'extrudeuse en deux temps. Un premier ajout de 3.75 g est réalisé lorsque la température atteint 110°C. Une fois le couple stable, le radical nitroxyle sous forme de poudre et/ou l'anhydride maléique sont introduits et ensuite la deuxième fraction du PEBD est ajoutée (1.25 g). Enfin, dans le cas des mélanges en présence de peroxyde, le peroxyde liquide est injecté en dernier dans le polymère fondu. Le mélange est alors homogénéisé à 110°C pendant 20 minutes puis la température est augmentée (typiquement entre 160 et 250°C avec une rampe de 10°C/min) afin d'amorcer la réaction chimique. La vitesse de rotation des vis est maintenue à 60 tours par minute pendant toute la durée de l'extrusion.

Le principal inconvénient de la mini-extrudeuse est son manque d'étanchéité: l'oxygène de l'air peut pénétrer dans la mini-extrudeuse au niveau de la base des vis et l'évaporation des réactifs est possible. D'autre part, son avantage peut devenir un inconvénient car la pesée et l'ajout de très faibles quantités de peroxyde liquide et/ou de radical nitroxyle peuvent s'avérer délicats.

Le principal facteur régissant le type de mélangeur utilisé est la quantité de produit disponible. Lors de l'utilisation de produits commerciaux, disponibles en grande quantité, des pré-

mélanges (50 g de PEBD) à basse température (110°C) peuvent être effectués en mélangeur interne type Rheomix pour être ensuite extrudés en mini-extrudeuse à plus haute température (160°C). Par contre, lors de l'utilisation de produits non commerciaux comme certains radicaux nitroxy, les mélanges sont réalisés directement en mini-extrudeuse (en présence de 5 g de PEBD).

II.2. Caractérisation des polymères et sous-produits de la réaction

II.2.1. Extraction liquide des sous-produits

Dans le but de caractériser le polymère après extrusion et les sous-produits de la réaction (c'est-à-dire tout ce qui n'est pas greffé sur le polymère), une extraction liquide est nécessaire afin de les séparer. Pour cela, le polymère est préalablement mis sous forme de film mince, sous presse, généralement à la température à laquelle il a été extrudé, sous 250 bars. Une fois pressés, des films d'environ 50 à 80 μm d'épaisseur sont obtenus. Environ 1 g de ces films est alors mis sous agitation pendant quatre jours, à température ambiante, dans 9 g d'un mélange de tétrahydrofurane et de 0.5% en masse de bibenzyle (Figure 47), utilisé comme étalon interne pour des dosages en chromatographie gazeuse couplée spectrométrie de masse (GC-MS).

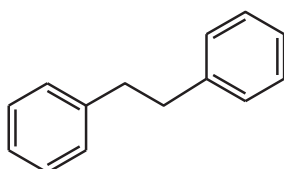


Figure 47: Bibenzyle

Après extraction, les films sont séchés sous vide dans une étuve et les solvants d'extraction sont récupérés afin d'être analysés en GC-MS.

II.2.2. Caractérisation des sous-produits solubles par GC-MS

La GC-MS permet d'analyser les solvants d'extraction. Le four du chromatographe Agilent 6890N effectue une rampe en température de 65 à 300°C en 20°C/min puis un palier de 10 minutes à 300°C. La température d'injection est réglée à 220°C. Cette chromatographie

gazeuse est couplée à un spectromètre de masse Agilent 5973 (avec un EMV, electron multiplier voltage, de 1200V). L'attribution des pics s'effectue grâce à l'analyse des fragments de masse et leur temps de rétention. Un outil informatique permet de déterminer l'aire sous les pics du chromatogramme ce qui permet de faire des dosages après identification des différents pics. Des courbes d'étalonnage de l'aire des pics en fonction de la concentration en divers radicaux nitroxy sont réalisées afin de pouvoir doser les sous-produits extraits des polymères. Afin que ces dosages soient comparables, un étalon interne, le Bibenzyle, inerte dans le milieu, est dissout dans le THF (0.05 wt%) afin de pouvoir corriger systématiquement toutes les aires et ainsi les ramener à une seule et même référence. La Figure 48 montre le pic caractéristique du Bibenzyle dans le THF obtenu dans nos conditions d'injection.

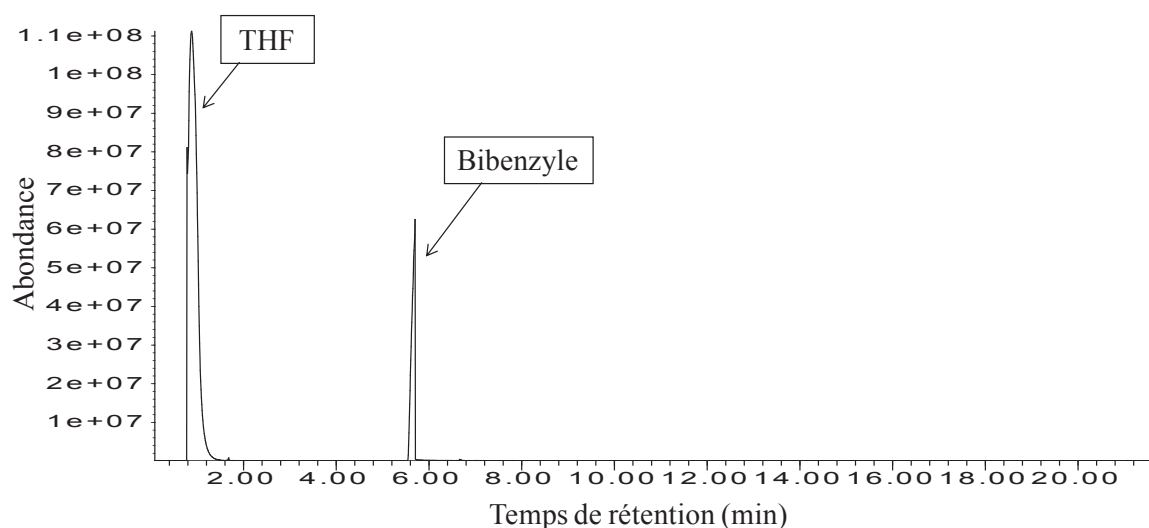


Figure 48: Pics caractéristiques du THF et du Bibenzyle obtenus en chromatographie gazeuse dans nos conditions d'injection

La GC-MS permet donc d'identifier certains sous-produits de la réaction qui ne sont pas greffés sur le PEBD puisqu'ils peuvent être extraits. Une fois la GC-MS effectuée, les solvants d'extraction sont évaporés à sec dans un évaporateur rotatif afin d'analyser les extraits secs par RMN.

II.2.3. Caractérisation des polymères par spectrométrie RMN

Des analyses de RMN ^1H et ^{13}C sont effectuées sur les extraits secs après évaporation des solvants d'extraction puis sur les films après extraction.

Ces analyses de RMN en milieu liquide sont effectuées sur un spectromètre Bruker Avance III travaillant à une fréquence de 400 MHz. Les sondes utilisées pour les différentes analyses sont une sonde BBFO+ de 5 mm pour les analyses en proton et une sonde P-SEX de 10 mm pour les analyses en carbone. Tous les échantillons sont analysés dans du tétrachloroéthylène deutéré (TCE/C₆D₆ avec un rapport volumique = 2/1) à 90°C afin de solubiliser le polymère. Les déplacements chimiques sont donnés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

La RMN permet alors de quantifier dans certains cas, le greffage des radicaux nitroxy sur les polyoléfines^[5-7]. Néanmoins, la mise en évidence du greffage d'un monomère polaire, tel que l'anhydride maléique, sur le PEBD, s'avère toutefois délicate en RMN et il faut alors utiliser un anhydride maléique enrichi en ¹³C^[8-10].

II.2.4. Caractérisation des polymères par spectroscopie IR

Des analyses de spectroscopie IR en transmission (70 scans de $\nu=4000$ à 400cm^{-1}) sont réalisées sur un Nicolet iS10 de chez Thermo Scientific. Les radicaux nitroxy et l'anhydride maléique sont analysés sous forme de pastille de KBr tandis que les polymères extrudés sont analysés sous forme de film mince avant et après extraction au THF-Bibenzyle, systématiquement suivie par un étuvage sous vide à 120°C pendant 17 heures. L'étuvage sous vide permet à la fois de sécher les films après l'extraction (nous supposons alors qu'il n'y a plus de Bibenzyle résiduel dans les films après étuvage), d'évaporer l'anhydride maléique non greffé pour les mélanges qui en contiennent, et de transformer l'anhydride maléique greffé de la forme acide à la forme anhydride.

La spectroscopie IR est utilisée afin de caractériser qualitativement les mélanges réalisés. De plus, pour les mélanges contenant de l'anhydride maléique greffé sur le PEBD, cette technique nous permet de déterminer un taux de greffage en anhydride maléique^[8]. En effet, l'anhydride maléique donne deux signaux caractéristiques en spectroscopie IR que sont les bandes à $\nu\approx 1790\text{ cm}^{-1}$ et $\nu\approx 1865\text{ cm}^{-1}$ (respectivement caractéristiques des vibrations asymétriques et symétriques de la fonction C=O de l'anhydride maléique)^[10,11].

L'anhydride maléique peut également s'hydrolyser pour former un acide qui donne un signal à $\nu\approx 1710\text{ cm}^{-1}$, d'où l'utilité de l'étuvage sous vide à 120°C pendant 17 heures afin de transformer cette forme acide en forme anhydre. Le dosage de l'anhydride maléique greffé s'effectue alors avec le rapport des aires des bandes en absorbance caractéristiques de l'AM

($\nu \approx 1790 \text{ cm}^{-1}$) et d'une bande caractéristique du PEBD à $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ (déformation appelée "rocking", vibration CH des CH_2 du PEBD). Une courbe d'étalonnage, construite à partir d'échantillons commerciaux de polyéthylènes basses densités linéaires (LLDPE) greffés AM fournis par l'entreprise Arkema, permet alors de déterminer directement le taux d'AM greffé à partir des valeurs des rapports d'aires. L'utilisation de ces rapports d'aires permet alors de s'affranchir de l'influence de l'épaisseur du film sur le dosage.

II.2.5. Caractérisation des polymères par rhéologie dynamique

Les caractéristiques viscoélastiques des mélanges extrudés sont déterminées à l'aide de deux rhéomètres, le RMS 800 de chez Rheometrics et l'ARES 4800 de chez TA Instruments. Les analyses sont effectuées sur des disques de 25 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Les disques sont préalablement découpés à l'emporte pièce à partir de plaques de 1 mm d'épaisseur pressées sous 250 bars, généralement à la température à laquelle a été extrudé le mélange.

Les mesures sont réalisées en configuration plan-plan entre deux plateaux parallèles de 25 mm de diamètre. Les échantillons sont placés entre les plateaux du rhéomètre dont le four a été préalablement chauffé à la température de l'essai. Afin d'éviter l'oxydation thermique des échantillons, le chauffage par convection est assuré par flux d'azote.

L'analyse consiste en un balayage en fréquence de 10^2 et 10^{-2} rad/s sous une déformation fixée à 10%. Le matériau est sollicité en isotherme selon un mode de déformation oscillatoire dans le domaine linéaire de la viscoélasticité. Le rhéomètre permet de mesurer les modules élastique (G') et visqueux (G'') (exemple Figure 49 pour un PEBD chauffé en mini-extrudeuse à 160°C pendant une heure) ainsi que le module de la viscosité complexe ($|\eta^*|$) du matériau.

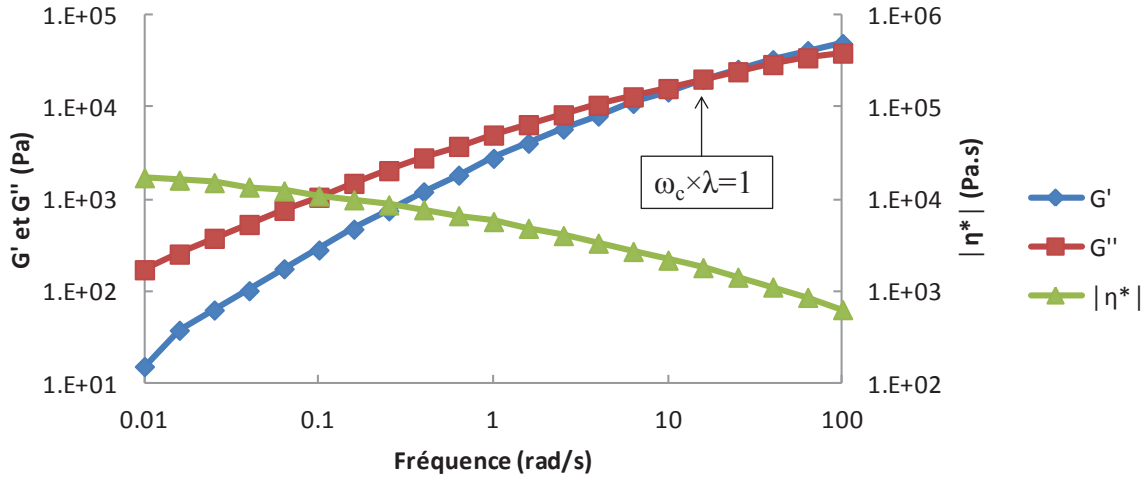


Figure 49: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour du PEBD chauffé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Ces analyses rhéologiques permettent de déterminer qualitativement la microstructure du PEBD. L'allure des courbes des modules G' et G'' de la Figure 49 indique qu'il existe un temps de relaxation fini, ou plutôt une distribution des temps de relaxation, des chaînes et donc que le polymère n'est pas réticulé. En effet, un temps moyen de relaxation (λ) des chaînes polymères peut être défini par la relation $\omega_c \times \lambda = 1$ avec ω_c la fréquence de croisement des modules G' et G'' . Pour un PEBD modifié, une fréquence de croisement des modules G' et G'' plus faible que celle du PEBD vierge (c'est-à-dire un temps de relaxation des chaînes plus long) traduira une modification structurale du polymère c'est-à-dire une ramification du PEBD. Cette ramification peut conduire à une réticulation du PEBD se traduisant par un temps de relaxation des chaînes infini et un module G' supérieur au module G'' sur tout le domaine de fréquence analysé (exemple Figure 50 pour un mélange PEBD+L101(0.8wt%) chauffé en mini-extrudeuse à 160°C pendant une heure).

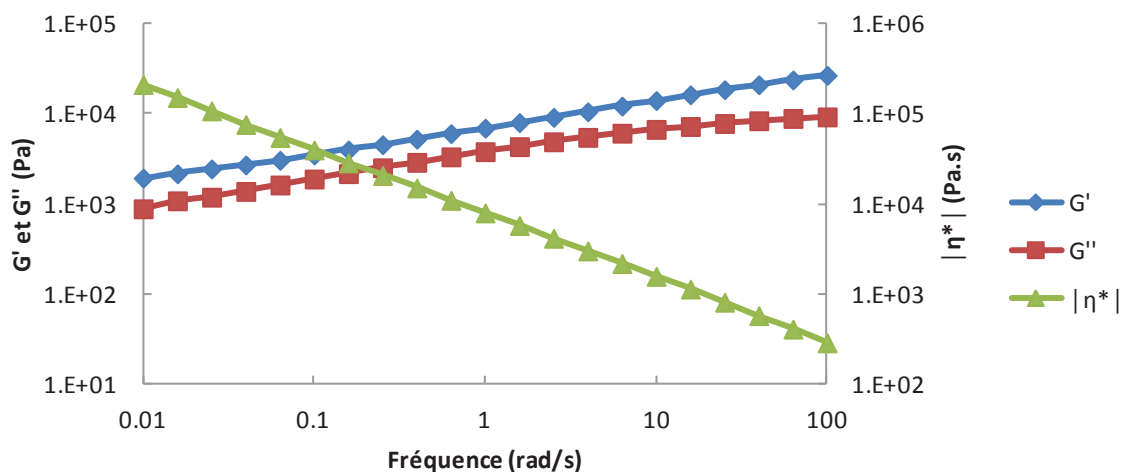


Figure 50: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%) chauffé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

En termes de critères quantitatifs, nous avons choisi d'utiliser la valeur du module de la viscosité complexe à $\omega=1$ rad/s par analogie avec une mesure de Melt Flow Index (MFI). En effet, comme montré sur la Figure 50, le temps moyen de relaxation ne peut pas être déterminé pour ce type d'échantillon.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ranganathan, S.; Baker, W. E.; Russell, K. E.; Whitney, R. A. Peroxide-Initiated Crafting of Maleic Anhydride Onto Linear and Branched Hydrocarbons. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3817-3825.
- [2] Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J. J.; Michel, A. Melt Grafting of Polymethyl Methacrylate Onto Poly(Ethylene-Co-1-Octene) by Reactive Extrusion: Model Compound Approach. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 5215-5226.
- [3] Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J.; Michel, A. Free Radical Melt Grafting of Methacrylic Ester Onto Polyolefin Backbone: Model Compound Approach. *Macromolecular Symposia* **2008**, *275*, 275-281.
- [4] van Duin, M.; Machado, A. V.; Covas, J. A Look Inside the Extruder: Evolution of Chemistry, Morphology and Rheology Along the Extruder Axis During Reactive Processing and Blending. *Macromolecular Symposia* **2001**, *170*, 29-39.
- [5] Cicogna, F.; Coiai, S.; Passaglia, E.; Tucci, I.; Ricci, L.; Ciardelli, F.; Batistini, A. Grafting of Functional Nitroxyl Free Radicals to Polyolefins As a Tool to Postreactor Modification of Polyethylene-Based Materials With Control of Macromolecular Architecture. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 781-795.
- [6] Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Bertin, D.; Tordo, P. Synthesis and Characterization of Macroalkoxyamines Based on Polyethylene. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3540-3542.
- [7] Chaudhary, B. I.; Chopin, L.; Klier, J. Nitroxyls for Scorch Suppression, Cure Control, and Functionalization in Free-Radical Crosslinking of Polyethylene. *Polymer Engineering and Science* **2007**, *47*, 50-61.
- [8] Moad, G. The Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion. *Progress in Polymer Science* **1999**, *24*, 81-142.
- [9] Heinen, W.; Rosenmoller, C. H.; Wenzel, C. B.; deGroot, H. J. M.; Lugtenburg, J.; vanDuin, M. C-13 NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride Onto Polyethene, Polypropene, and Ethene-Propene Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1151-1157.
- [10] Yang, L. Q.; Zhang, F. R.; Endo, T.; Hirotsu, T. Microstructure of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene by High-Resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4709-4718.

- [11] Barra, G. M. O.; Crespo, J. S.; Bertolino, J. R.; Soldi, V.; Pires, A. T. N. Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1999**, *10*, 31-34.

CHAPITRE III:
Influence du radical nitroxyle TEMPO
sur la réticulation du PEBD et le
greffage de l'AM en présence de
peroxyde

INTRODUCTION.....	95
I. Capacité du radical nitroxyle TEMPO à piéger les macroradicaux de PEBD en présence de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène.....	98
I.1. Etude rhéologique du PEBD et du mélange PEBD + L101.....	98
I.2. Influence du TEMPO sur les réactions d'abstraction d'atomes d'hydrogène et de réticulation du PEBD	100
I.2.1. Analyse rhéologique	101
I.2.2. Analyse quantitative par GC-MS.....	103
I.2.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN.....	105
II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en présence de TEMPO et de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène.....	109
II.1. Analyse rhéologique	109
II.2. Analyse quantitative par GC-MS.....	110
II.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN	110
II.4. Analyse qualitative et quantitative par IR	112
CONCLUSION	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118

INTRODUCTION

Comme discuté précédemment, l'un des problèmes rencontré dans la modification chimique des polyoléfines par voie radicalaire à l'aide de peroxydes est la formation d'espèces macromoléculaires ramifiées, voire réticulées, issues de réactions de recombinaison des macroradicaux. Le premier objectif de ce chapitre est donc d'évaluer la capacité des radicaux nitroxyle de type TEMPO à se recombinaison avec ces macroradicaux pour éviter la formation d'espèces ramifiées, voire réticulées, phénomène généralement rencontré quand le greffage d'un monomère est réalisé.

La première étape du mécanisme réactionnel est la décomposition thermique du peroxyde qui génère des radicaux (RO^\bullet) capables dans une deuxième étape de faire une réaction d'abstraction d'atomes d'hydrogène sur les chaînes de PEBD (PH) et ainsi de créer des macroradicaux (P^\bullet) (Figure 51).

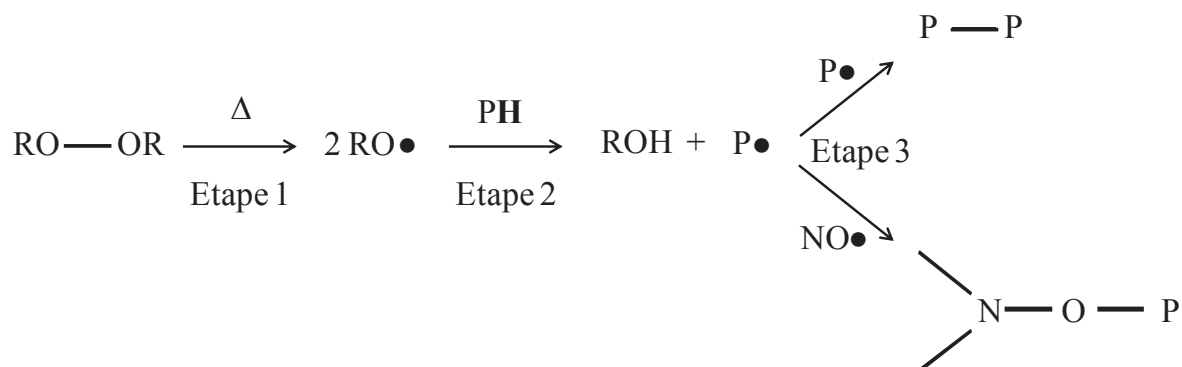


Figure 51: Réactions de décomposition thermique d'un peroxyde, d'abstraction d'atome d'hydrogène sur une polyoléfine par le radical alcoyle formé et de couplage du macroradical formé

En l'absence de radicaux nitroxyle, ces macroradicaux (P^\bullet) réagissent avec un autre macroradical par une réaction de recombinaison, ce qui conduit à la réticulation.

En présence de radicaux nitroxyle, une autre évolution possible est la recombinaison entre ces macroradicaux et le radical nitroxyle pour former une macroalcoxyamine (Figure 51). Le

radical nitroxyle joue donc dans ce cas le rôle de piège à radicaux alkyle (P^\bullet), limitant ainsi les réactions secondaires telle que la réaction de réticulation du PE.

D'autres situations peuvent être répertoriées :

- a) dans le deuxième chapitre, nous avons montré par RMN ^1H que notre PEBD contient une proportion d'environ 1% de carbones tertiaires dont l'atome d'hydrogène est plus facile à arracher que ceux portés par un carbone secondaire. L'arrachement de ces atomes d'hydrogène portés par des carbones tertiaires conduit à des réactions de β -scission et non à la réticulation du polymère. Il est donc nécessaire d'effectuer une étude « à blanc », sans TEMPO, afin de vérifier les conditions expérimentales conduisant effectivement à la réticulation et travailler dans ces conditions quand nous ajouterons le TEMPO.
- b) une fois formés, deux macroradicaux peuvent également réagir entre eux par réaction de dismutation, ce qui conduit à la formation de liaisons insaturées dans la polyoléfine. Cette autre réaction secondaire ne conduit pas à la formation d'espèces ramifiées et n'a donc pas d'influence sur le phénomène que nous voulons étudier. Toutefois, les spectres de RMN ^1H que nous avons effectués sur les polyoléfines modifiées (cf. Figure 59) montrent bien la présence de telles insaturations (qui se forment aussi « naturellement » au cours du vieillissement du polymère).
- c) nous estimons que la température choisie est trop basse pour que la réaction de recombinaison des macroradicaux avec les radicaux nitroxyle puisse être considérée comme « réversible ». Il n'est pas exclu qu'un appareil très sensible comme la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) soit en mesure de détecter des traces de radicaux nitroxyle libres (ce qui est en fait le cas), mais leur concentration serait extrêmement faible si bien que nous pouvons considérer que l'alcoxyamine formée avec le TEMPO est stable à la température à laquelle nous avons effectué cette étude. Le caractère éventuellement réversible de la liaison C-O-N formée sera étudié dans le chapitre IV avec un autre radical nitroxyle.
- d) le « piégeage » des macroradicaux par le TEMPO, s'il est vérifié, implique évidemment une forte diminution de la concentration de ces macroradicaux et donc

une perte d'efficacité du système pour le greffage ultérieur d'un monomère. L'objectif de ce chapitre est donc bien la vérification de l'efficacité de ce piégeage. Nous souhaitons montrer que dans les conditions opératoires choisies (homogénéité du mélange, polymère fondu visqueux, absence de solvant, etc...), la recombinaison des radicaux nitroxyle avec les macroradicaux PE^{\bullet} est suffisamment rapide et efficace pour contrôler la réaction de recombinaison des macroradicaux, ce qui est évidemment une condition nécessaire pour espérer pouvoir contrôler la réticulation.

- e) l'addition d'un monomère peut évidemment changer drastiquement l'influence des diverses réactions auxquelles nous pouvons nous attendre. Nous souhaitons donc savoir s'il est encore possible de greffer un monomère en présence d'un radical nitroxyle et donc nous étudierons dans un deuxième temps le système $PE + L101 + TEMPO$ auquel nous rajouterons de l'anhydride maléique.

I. Capacité du radical nitroxyle TEMPO à piéger les macroradicaux de PEBD en présence de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène

I.1. Etude rhéologique du PEBD et du mélange PEBD + L101

Avant d'étudier la capacité du radical nitroxyle TEMPO à piéger les macroradicaux de PEBD en voie fondu en présence de L101, des blancs PEBD + L101 à différentes concentrations en L101 ont été étudiés afin de connaître le taux de L101 à partir duquel le PEBD réticule dans la mini-extrudeuse.

Nous avons choisi d'effectuer l'étude à 160°C qui est une température à laquelle le polymère est « bien » fondu, et pour laquelle le temps de demi-vie du peroxyde est de l'ordre de 8 minutes. Cette température a été maintenue pendant une heure, soit environ sept temps de demi-vie, ce qui est un temps suffisant pour que nous puissions considérer que la décomposition du peroxyde est totale (conversion supérieure à 99%).

Des pré-mélanges PEBD + L101 de 0.1 à 1.6 wt% en L101 ont tout d'abord été réalisés en mélangeur interne Rheomix 600. Ces pré-mélanges ont été réalisés à 110°C pendant 5 minutes ($t_{1/2}$ du L101 d'environ 2150 min à 110°C) avec une vitesse de rotation des pales de 60 rpm. La réaction a ensuite été conduite en mini-extrudeuse (5 g de chaque pré-mélange) à 160°C pendant 60 minutes ($t_{1/2}$ du L101 d'environ 7.7 min à 160°C) et à une vitesse de rotation des vis constante (60 rpm). Les propriétés rhéologiques du matériau obtenu ont ensuite été évaluées par un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote avec une géométrie plan-plan de 25 mm diamètre (Figure 52, pour 0.2 wt% en L101).

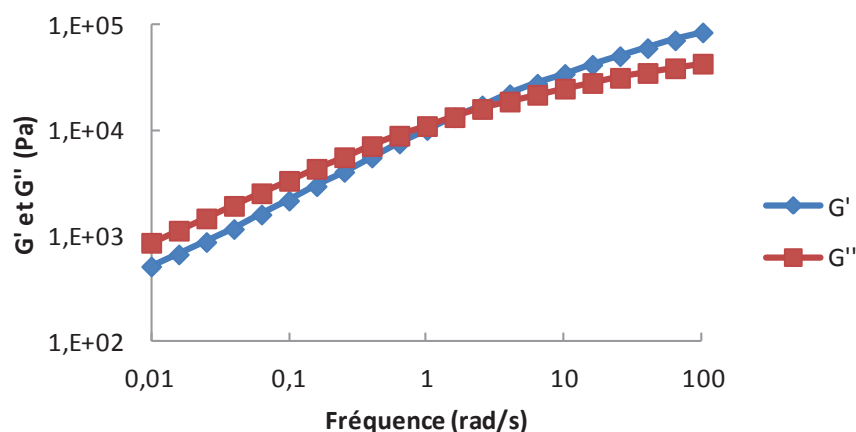


Figure 52: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.2 wt%) chauffé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Pour comparaison, le PEBD en l'absence de peroxyde a été passé en mini-extrudeuse à 160°C pendant 60 minutes puis analysé dans les mêmes conditions (Figure 53).

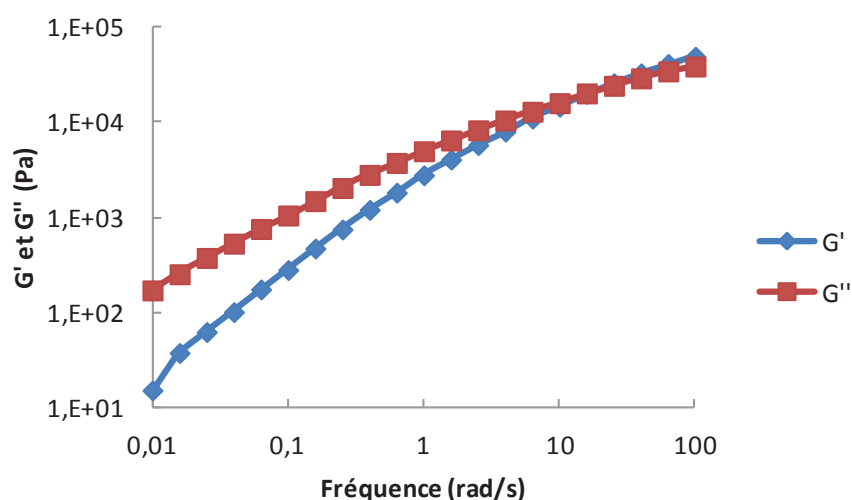


Figure 53: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour du PEBD chauffé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Nous avons observé que les modules élastiques (G') et visqueux (G'') se croisent pour les mélanges jusqu'à 0.4 wt% en L101 ce qui signifie qu'il existe un temps de relaxation fini des chaînes de PEBD et donc que le polymère n'est pas réticulé mais ramifié.

La fréquence à laquelle les modules G' et G'' se croisent diminue (par rapport à celle du PEBD seul) lorsque la quantité de L101 augmente (Tableau 9).

Tableau 9: Fréquence de croisement des modules G' et G'' en fonction de la concentration en L101 pour des mélanges PEBD+L101 chauffés à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

L101 (wt%)	0	0.1	0.2	0.4
Fréquence de croisement de G' et G'' (rad/s)	16	4	1.6	1

A partir d'une concentration en peroxyde de 0.8 wt%, les courbes des modules G' et G'' deviennent quasiment parallèles. Le module G' est alors supérieur au module G'' sur toute la gamme de fréquences analysée ce qui implique que le temps de relaxation des chaînes est infini et donc que le polymère est réticulé (Figure 54).

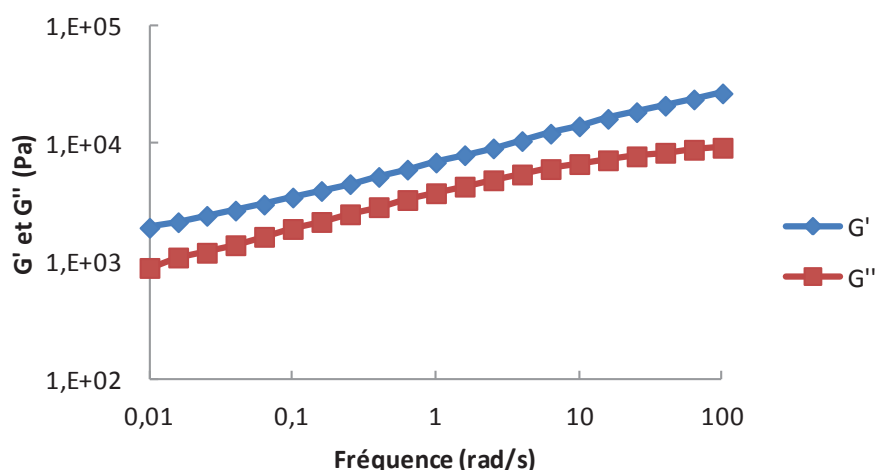


Figure 54: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%) chauffé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Pour une concentration en peroxyde de 1.6 wt%, le taux de réticulation est trop élevé pour permettre la mise en forme d'un échantillon pour une analyse rhéologique.

I.2. Influence du TEMPO sur les réactions d'abstraction d'atomes d'hydrogène et de réticulation du PEBD

Afin d'évaluer l'influence de la présence du TEMPO sur la réaction de réticulation du PEBD, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales où le PEBD réticule à 160°C c'est-à-dire en présence de 0.8 wt% de L101. L'idée est d'utiliser la fonction de piège à radicaux du TEMPO pour limiter les réactions de ramification du PEBD par formation d'une

macroalcoxyamine. Ce comportement ne peut être observé que si la vitesse des réactions de recombinaison des macroradicaux entre eux est comparable à celle de la recombinaison entre un macroradical et un radical nitroxyle. Ce que nous ne connaissons pas a priori c'est la stoechiométrie du système. En effet, il est probable que tous les radicaux alcoxyde générés par le peroxyde ne sont pas « efficaces » du point de vue de la création des macroradicaux et que tous les macroradicaux formés ne conduisent pas exclusivement à la réaction de réticulation. Nous avons donc essayé deux concentrations en TEMPO différentes.

I.2.1. Analyse rhéologique

Un premier mélange a été réalisé en mini-extrudeuse (5 g de PEBD) à 160°C pendant 60 minutes en utilisant un ratio molaire L101/TEMPO=1/1. Le TEMPO et le L101 sont ajoutés au PEBD fondu à T=110°C, puis le mélange est homogénéisé à 110°C pendant 20 minutes avant d'élever la température à 160°C (10°C/min). Il s'est avéré que dans ces conditions opératoires le PEBD réticule car les courbes des modules G' et G'' du mélange après extrusion ne se croisent pas (Figure 55).

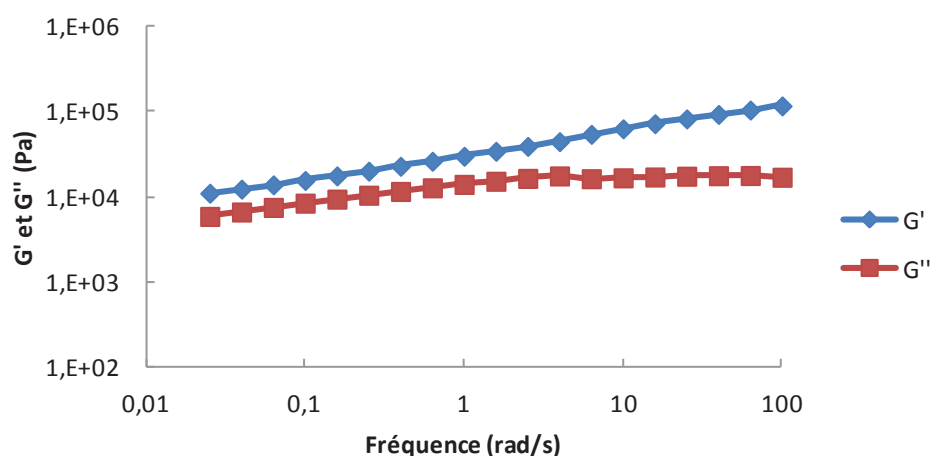


Figure 55: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%)+TEMPO (ratio molaire L101/TEMPO=1/1) réalisé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Dans ce cas, la concentration en TEMPO ne doit pas être assez élevée afin de piéger assez de macroradicaux et ainsi éviter la réticulation du polymère.

Nous avons donc réalisé une deuxième extrusion dans des conditions identiques mais pour laquelle le ratio molaire L101/TEMPO=1/2. Nous avons alors observé en rhéologie un croisement des courbes des modules G' et G'' ce qui atteste que le polymère n'a pas réticulé (Figure 56).

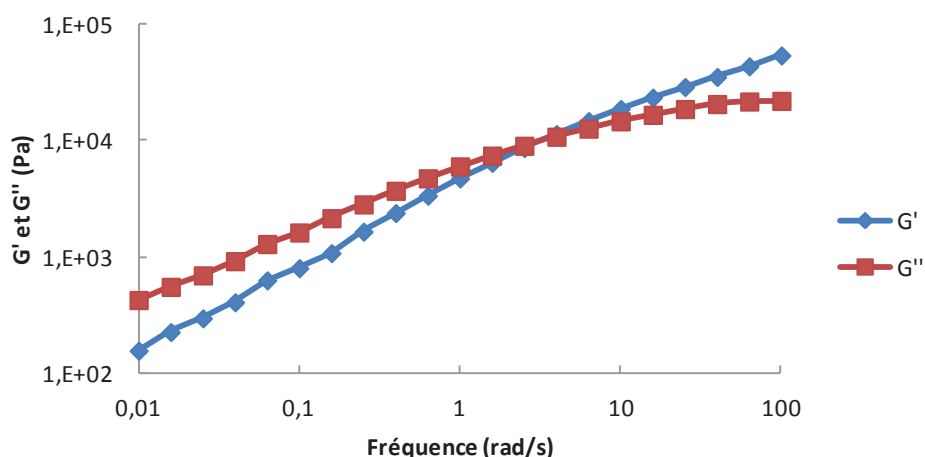


Figure 56: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%)+TEMPO (ratio molaire L101/TEMPO=1/2) réalisé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Un ratio molaire L101/TEMPO=1/2 permet donc de bloquer la réticulation du PEBD en présence de 0.8 wt% de peroxyde. Le radical nitroxyle TEMPO semble agir en piégeant une partie des macroradicaux alkyle de PEBD bloquant ainsi la réaction de réticulation.

Nous pouvons même remarquer que la fréquence de croisement des modules G' et G'' est du même ordre de grandeur que si le système avait contenu 0.2 wt% de L101 seul (Figure 52). De ce résultat, nous pourrions calculer une efficacité approximative du peroxyde en faisant plusieurs hypothèses simplificatrices et notamment l'hypothèse que la totalité du TEMPO engagé dans le milieu réactionnel a servi à former une alcoxyamine. Malheureusement, comme nous le verrons plus loin, ceci n'est pas le cas et donc l'efficacité réelle du L101 ne peut pas être évaluée.

I.2.2. Analyse quantitative par GC-MS

Une extraction liquide sur film mince, à température ambiante, dans un mélange THF-Bibenzyle a alors été réalisée pendant 4 jours sur le mélange PEBD(5g) + L101(46 μ L=0.8wt%) + TEMPO(0.0446g) correspondant au ratio molaire L101/TEMPO=1/2 afin d'extraire les espèces physisorbées. Dans le but de pouvoir quantifier la quantité de TEMPO non greffé extraite du mélange, une série de solutions à différentes concentrations en TEMPO dans le THF en présence de Bibenzyle (qui sert d'étalon interne de concentration) a été réalisée et analysée par GC-MS afin de tracer une droite d'étalonnage (exemple du chromatogramme obtenu pour la solution à 0.1 wt% en TEMPO sur la Figure 57).

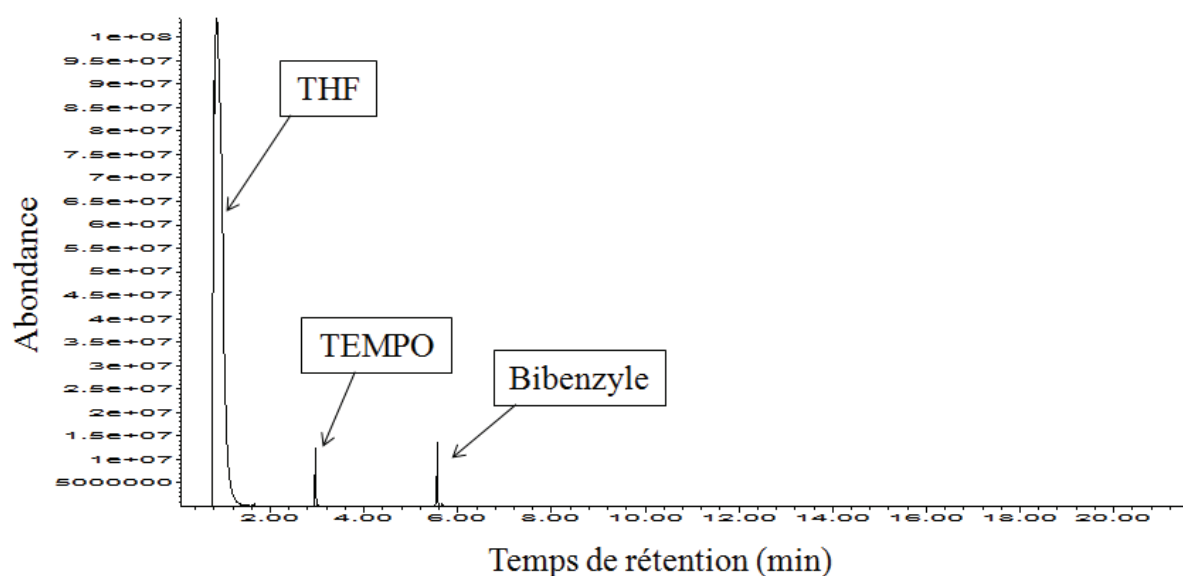


Figure 57: Pics caractéristiques du THF, du TEMPO et du bibenzyle obtenus en chromatographie gazeuse dans nos conditions d'injection pour une solution à 0.1 wt% en TEMPO

La Figure 58 représente l'évolution de l'aire du pic correspondant au radical nitroxy en fonction de la concentration de celui-ci. Le solvant contenant le Bibenzyle a été injecté systématiquement avant chaque analyse afin de pouvoir corriger l'aire du pic du TEMPO en normalisant celui du Bibenzyle.

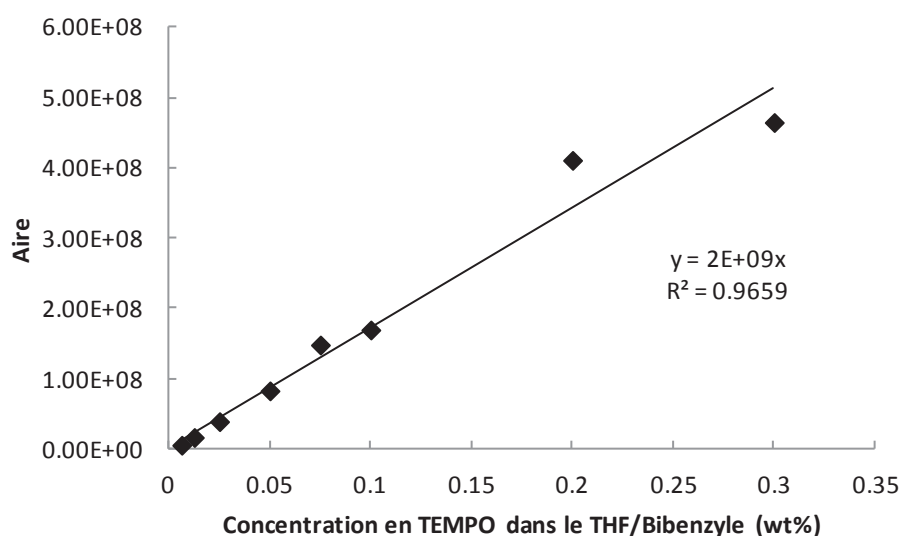


Figure 58 : Courbe d'étalonnage de l'aire du pic du TEMPO en fonction de sa concentration dans différentes solutions de THF-Bibenzyle

Une analyse GC-MS du solvant d'extraction de notre mélange après les quatre jours d'extraction n'a pas révélé la présence de TEMPO ce qui suggère que le TEMPO est greffé sur le PEBD et/ou qu'il est éliminé lors du mélange à haute température via une réaction secondaire avec les radicaux issus de la décomposition du peroxyde et/ou via un phénomène d'évaporation^[1].

Nous avons alors réalisé un mélange PEBD + TEMPO(0.9wt%) en mélangeur interne Rheomix 600 à basse température (110°C/10min) afin de vérifier l'hypothèse d'évaporation du TEMPO. Pour comparaison, une partie de ce mélange a été chauffée à 160°C pendant 60 minutes en mini-extrudeuse puis des extractions ont été réalisées sur le mélange initial et sur celui chauffé à 160°C. D'après les analyses GC-MS, environ 6 wt% de la quantité de TEMPO initiale ont été extraits dans le mélange réalisé à basse température et environ 1 wt% dans le mélange chauffé à 160°C. Cette tendance semble confirmer l'évaporation d'une partie du TEMPO au cours du mélange à haute température. Toutefois, la quantité de TEMPO extraite du mélange fait à basse température est très faible ce qui laisse penser que le TEMPO est volatil même à 110°C.

I.2.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN

Le mélange PEBD + L101(0.8wt%) + TEMPO (ratio molaire 1/2 par rapport au L101) a été caractérisé par RMN ^1H à 90°C dans un mélange TCE/ C_6D_6 de rapport volumique 2/1 après extraction au THF-Bibenzyle (Figure 59).

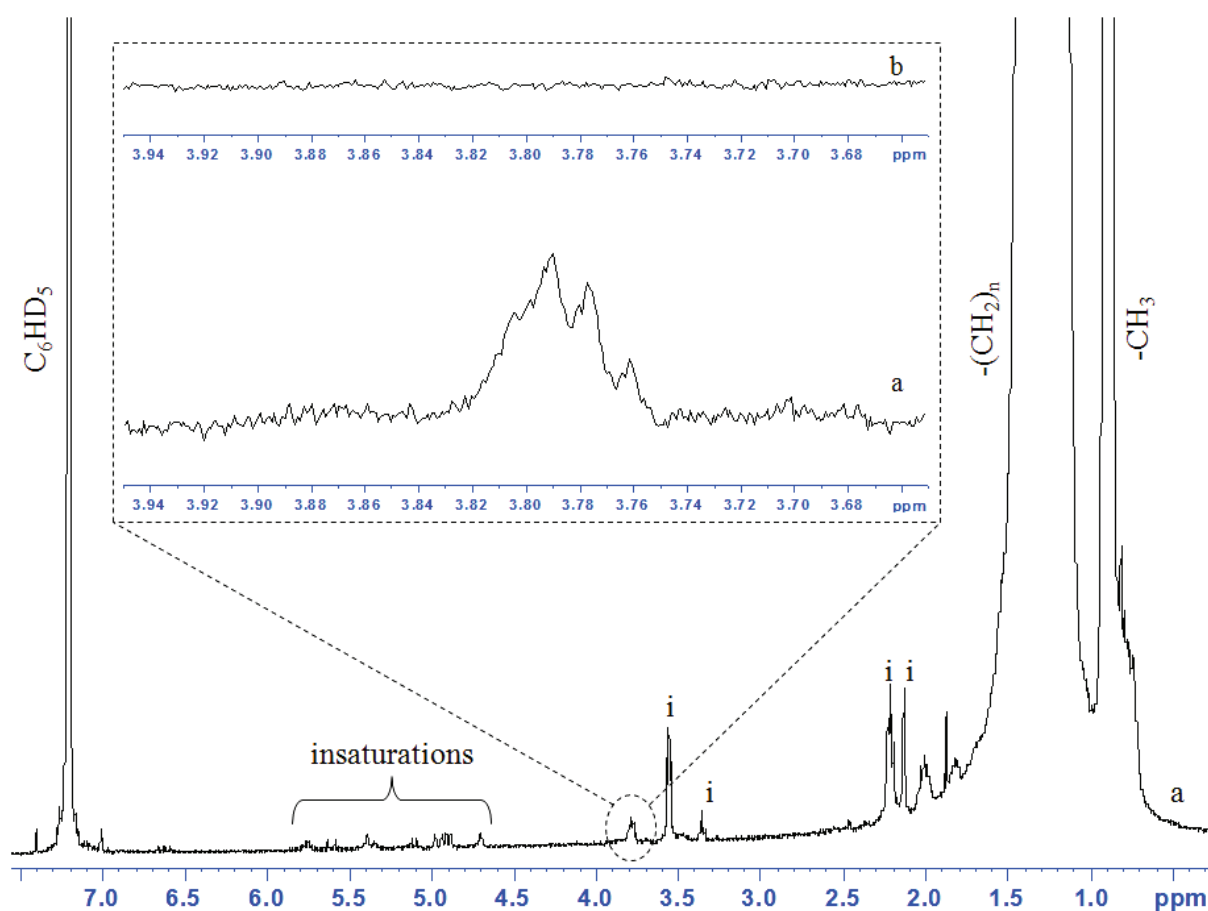


Figure 59 : Spectres RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C du mélange PEBD(5g)+L101(46 μL =0.8wt%)+TEMPO(0.0446g) fait à 160°C/1h et après extraction au THF-Bibenzyle (a) et du PEBD (b) ; i = impuretés du solvant

Le signal à $\delta=3.8$ ppm (Figure 59a), qui n'apparaît pas sur le PEBD initial (Figure 59b), est attribué à l'atome d'hydrogène porté par le carbone du squelette macromoléculaire sur lequel s'est formée l'alcoxyamine par recombinaison avec un carbone initialement secondaire (Figure 60).

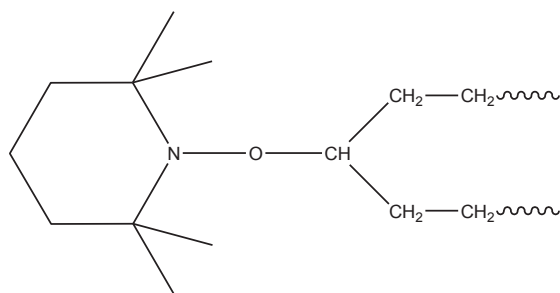


Figure 60: Hypothèse de structure du TEMPO greffé sur le PEBD

Ce signal atteste donc que le TEMPO est greffé sur le PEBD sur ce type de motif méthylène. En intégrant les signaux correspondants aux protons du PEBD ($\delta=0-2.5$ ppm) et aux protons du TEMPO greffé ($\delta=3.8$ ppm), nous avons déterminé une densité de greffage d'environ 0.589 molécule de TEMPO pour 1000 unités d'éthylène dans le cas où le TEMPO serait greffé sur un groupe CH. Ce résultat ne tient donc pas compte des TEMPO qui se grefferaient sur un carbone tertiaire dont nous avons dit dans le chapitre précédent que la proportion est de l'ordre de 30 pour 1000 unités monomères, ce qui représente une stœchiométrie en atome d'hydrogène de 30 pour 4000 soit 0.75%. Nous savons que l'arrachement d'atomes d'hydrogène est plus facile sur ce type de carbone et donc que ces sites tertiaires sont également transformés en alcoxyamine. Toutefois, leur proportion est si faible que même si nous admettons que leur réactivité est 10 fois plus grande (ordre de grandeur trouvé par la plupart des auteurs) que celle des atomes d'hydrogène portés par des carbones secondaires, la formation d'alcoxyamine ne concernerait qu'environ 10% de carbones tertiaires pour 90% de carbones secondaires ce qui ne change pas fondamentalement le résultat précédent. Exprimé en proportion du TEMPO de départ, nous remarquons que le polymère contient 0.33 wt% de TEMPO greffé pour une quantité de départ de 0.9 wt%. Le rendement de greffage est donc d'environ 37%. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, Cicogna et coll.^[2] ont obtenu des rendements compris entre 32 et 48% dans le cas du greffage du 4-hydroxy-TEMPO (1 wt%) sur un copolymère éthylène/1-octène (Engage™ 8200) en présence de di(tert-butylperoxyisopropyl)benzène (0.8 wt%) en mélangeur interne type Rheomix 600 à 170 et 190°C pour des temps de mélange compris entre 2.5 et 20 minutes.

Les analyses de RMN ^1H semblent donc confirmer qu'une partie du TEMPO est éliminée par évaporation au cours du mélange en mini-extrudeuse à haute température. Ce mélange a également été caractérisé en RMN ^{13}C (Figure 61).

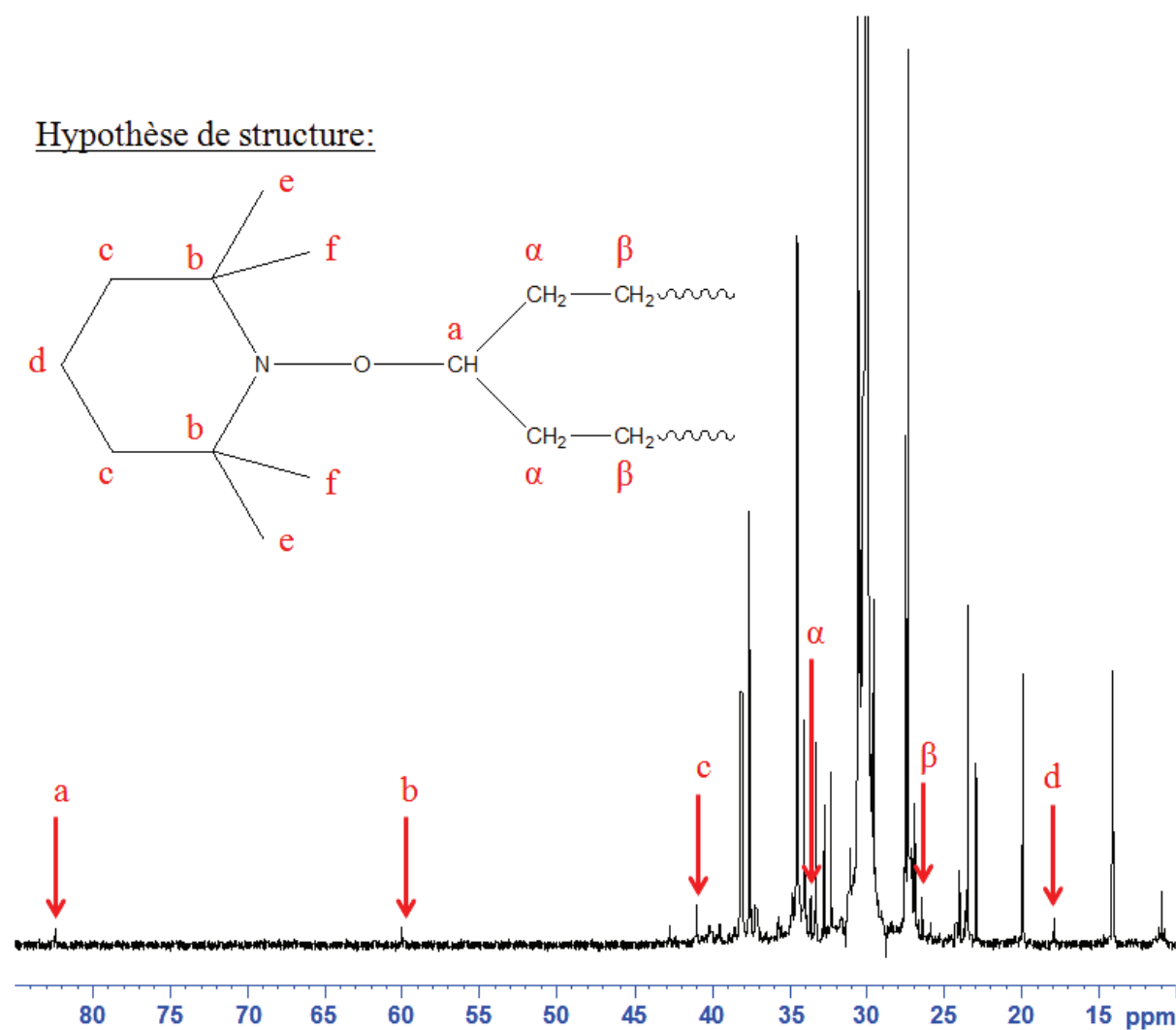


Figure 61 : Spectre RMN ^{13}C dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C du mélange
PEBD(5g)+L101(46 μL =0.8wt%)+TEMPO(0.0446g) réalisé à $160^\circ\text{C}/1\text{h}$

La Figure 61 montre la présence de la majeure partie des signaux caractéristiques du TEMPO greffé, notamment le signal caractéristique du carbone de la chaîne polymère sur lequel est greffé le TEMPO à $\delta \approx 82$ ppm (signal a, Figure 61) ce qui est en accord avec les travaux Chaudhary et coll.^[1]: ils ont également observé ce signal lors du greffage de 4-hydroxy-TEMPO (2 wt%) sur du LDPE en mélangeur interne type Rheomix en présence de DCP (1.5 wt%) à 200°C pendant 15 minutes.

Par contre, nous remarquons l'absence des carbones e et f (Figure 61) qui peut s'expliquer par la température à laquelle est effectuée l'analyse. En effet, Lopez et coll.^[3] ont montré sur une molécule modèle (cyclohexyl-TEMPO) qu'à 90°C il peut y avoir un échange de conformation entraînant un important élargissement des signaux des carbones e et f ce qui les rend non détectables en RMN ^{13}C .

Conformément à la discussion du spectre de RMN ^1H , nous n'observons pas de signal attribuable à un carbone tertiaire portant un radical nitroxyle. Dans le même ordre d'idée, cette analyse montre que la scission des chaînes de PE par une évolution intramoléculaire de type β -scission ne se produit qu'en faible proportion car elle conduirait à la formation d'un radical méthyle à l'extrémité de la chaîne qui correspondrait à l'apparition d'un pic situé à $\delta \approx 77\text{-}78$ ppm après greffage du radical nitroxyle, ce qui n'est pas le cas (Figure 61). Nous pouvons donc conclure de ces analyses de RMN ^1H et ^{13}C que le TEMPO est essentiellement greffé sur les groupes méthylène du PEBD dans une proportion toutefois inférieure à celle que nous pourrions attendre.

Dans cette première partie, nous avons donc montré que la réaction de recombinaison des radicaux nitroxyle avec les macroradicaux alkyle formés sur le PEBD par abstraction d'atomes d'hydrogène est suffisamment rapide pour bloquer de manière efficace la réticulation du polymère. Ce résultat attendu est obtenu dans des conditions expérimentales de viscosité et de mélange particulières de l'extrusion réactive. Toutefois, il semble qu'une partie du TEMPO initial soit perdue au cours de la réaction, ce que nous attribuons à une évaporation du produit dans la mini-extrudeuse.

D'autres hypothèses sont possibles comme la réaction du TEMPO avec d'autres espèces radicalaires formées au cours de la réaction, par exemple des radicaux méthyle issus de l'évolution intramoléculaire des radicaux alcoyle eux-mêmes formés par décomposition du L101. Or, nous n'avons pas observé ces produits dans les extractibles des polymères modifiés. Il est évidemment possible que ces produits ne soient pas extraits dans nos conditions expérimentales, mais nous devrions alors voir les pics correspondants dans les spectres RMN du PEBD modifié.

Comme indiqué en introduction, d'autres réactions secondaires sont possibles quand nous introduisons en plus de l'anhydride maléique dans le milieu réactionnel, ce que nous avons étudié dans le paragraphe suivant.

II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en présence de TEMPO et de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène

Un mélange PEBD(5g) + L101(46 μ L=0.8wt%) + TEMPO(0.0434g) + AM(0.0538g=1wt%) correspondant à un ratio molaire L101/TEMPO=1/2 a été réalisé en mini-extrudeuse à 160°C pendant 60 minutes afin d'étudier le greffage de l'AM sur le PEBD. L'AM a été ajouté dans l'extrudeuse en même temps que le TEMPO dans le PEBD fondu à T=110°C, puis le mélange a été homogénéisé pendant 20 minutes avant la montée en température à 160°C (10°C/min).

II.1. Analyse rhéologique

Le mélange a été caractérisé par un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s à 160°C sous azote (Figure 62).

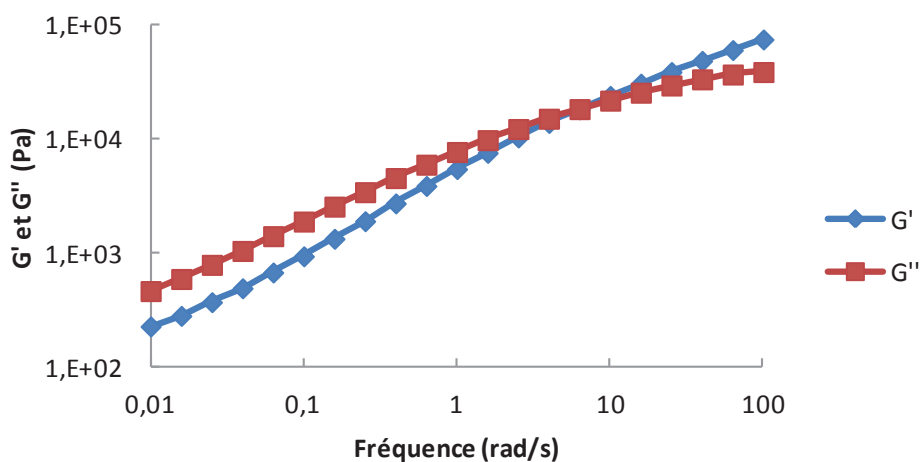


Figure 62: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD(5g)+L101(46 μ L=0.8wt%)+TEMPO(0.0434g)+AM(0.0538g=1wt%) (ratio molaire L101/TEMPO=1/2) réalisé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Les modules G' et G'' se croisent (Figure 62) ce qui indique que le PEBD n'a pas réticulé. L'ajout d'AM dans le mélange ne modifie donc pas notablement les propriétés rhéologiques du polymère par rapport à la même expérience sans AM.

II.2. Analyse quantitative par GC-MS

Une extraction a été réalisée sur ce mélange suivie par une analyse GC-MS du solvant d'extraction: le dosage a révélé la présence dans le solvant d'une très faible quantité de TEMPO (≈ 0.4 wt% de la quantité initiale) ce qui semble indiquer que la majorité du TEMPO a été greffée et/ou a été éliminée au cours du mélange à haute température, de la même manière qu'en l'absence d'AM. De plus, la présence d'AM dans le solvant après extraction n'a pas été décelée ce qui suggère que celui-ci est greffé sur le PEBD et/ou s'est évaporé lors de l'extrusion.

II.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN

Une analyse RMN ^1H réalisée sur le mélange PEBD(5g) + L101(46 μL =0.8wt%) + TEMPO(0.0434g) + AM(0.0538g=1wt%) après extraction a montré la présence de TEMPO greffé sur le PEBD (signal à $\delta=3.8$ ppm de la Figure 63a).

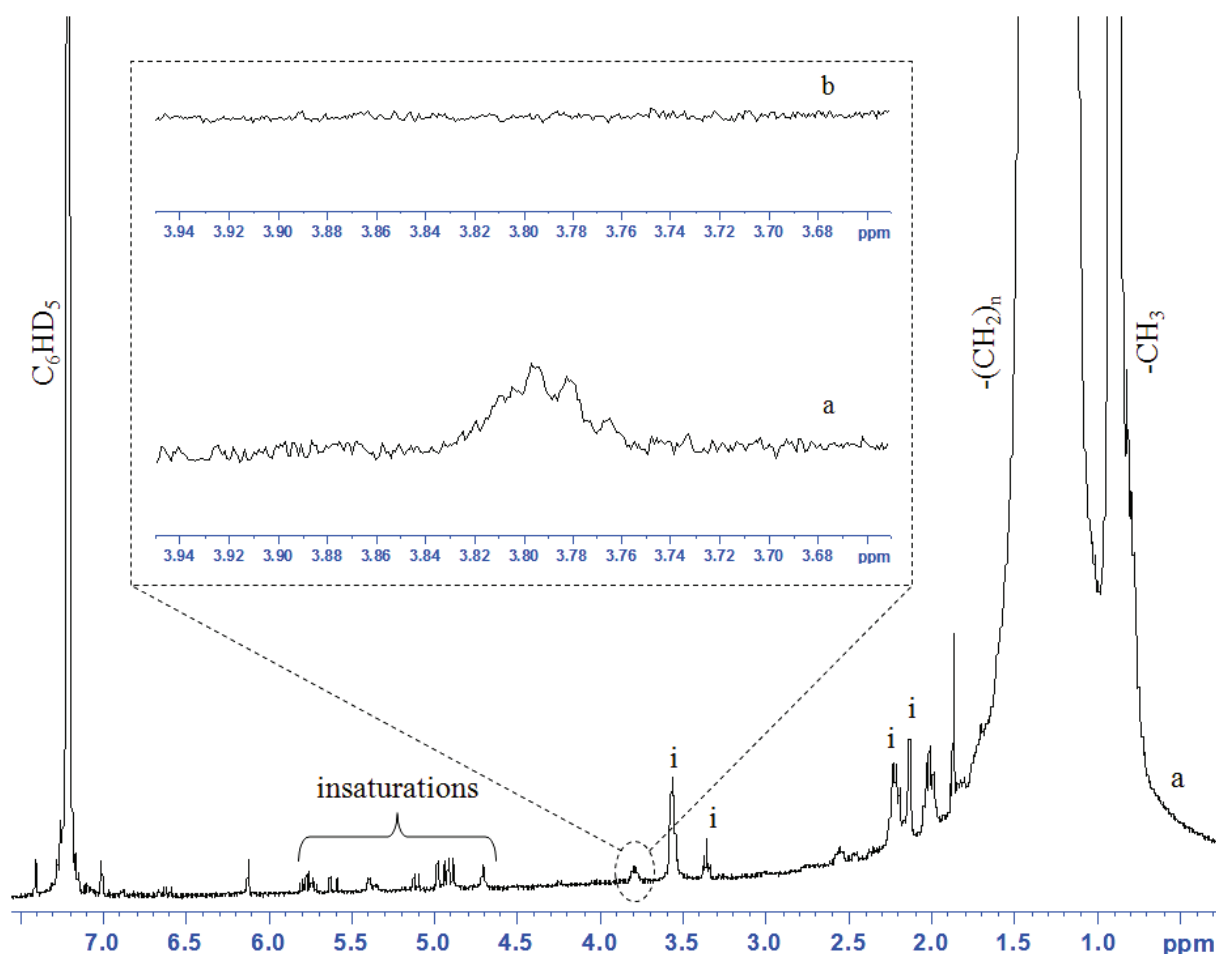


Figure 63: Spectres RMN ¹H dans du TCE/C₆D₆ à 90°C du mélange PEBD(5g)+L101(46µL=0.8wt%)+TEMPO(0.0446g)+AM(0.0538g=1wt%) fait à 160°C/1h et après extraction au THF-Bibenzyle (a) et du PEBD (b) ; i = impuretés du solvant

L'intégration du signal à $\delta=3.8$ ppm a permis de déterminer une densité de greffage d'environ 0.325 molécule de TEMPO pour 1000 unités d'éthylène dans le cas du TEMPO greffé sur un groupe CH. Nous avons donc dans ce cas 0.18 wt% de TEMPO greffé dans un mélange qui en contenait initialement 0.9 wt% soit un greffage d'environ 20% de la quantité de TEMPO initiale. Ce taux de greffage est inférieur à celui obtenu sans AM (0.33 wt%) ce qui peut s'expliquer par la compétition entre les réactions de greffage du TEMPO et de l'AM sur les macroradicaux alkyle de PEBD. Malheureusement, la RMN ne permet pas de mettre en évidence le greffage de l'AM sur le PEBD, il faudrait pour cela utiliser un AM enrichi en carbone 13.

II.4. Analyse qualitative et quantitative par IR

Des analyses de spectroscopie IR sur film mince ont été réalisées sur le mélange PEBD(5g) + L101(46 μ L=0.8wt%) + TEMPO(0.0434g) + AM(0.0538g=1wt%) après réaction à 160°C afin de les comparer à celui du PEBD. Un premier spectre a été réalisé en sortie d'extrudeuse puis un second après extraction au THF-Bibenzyle et séchage dans une étuve sous vide à 120°C pendant 17 heures (Figures 64b et 64c respectivement).

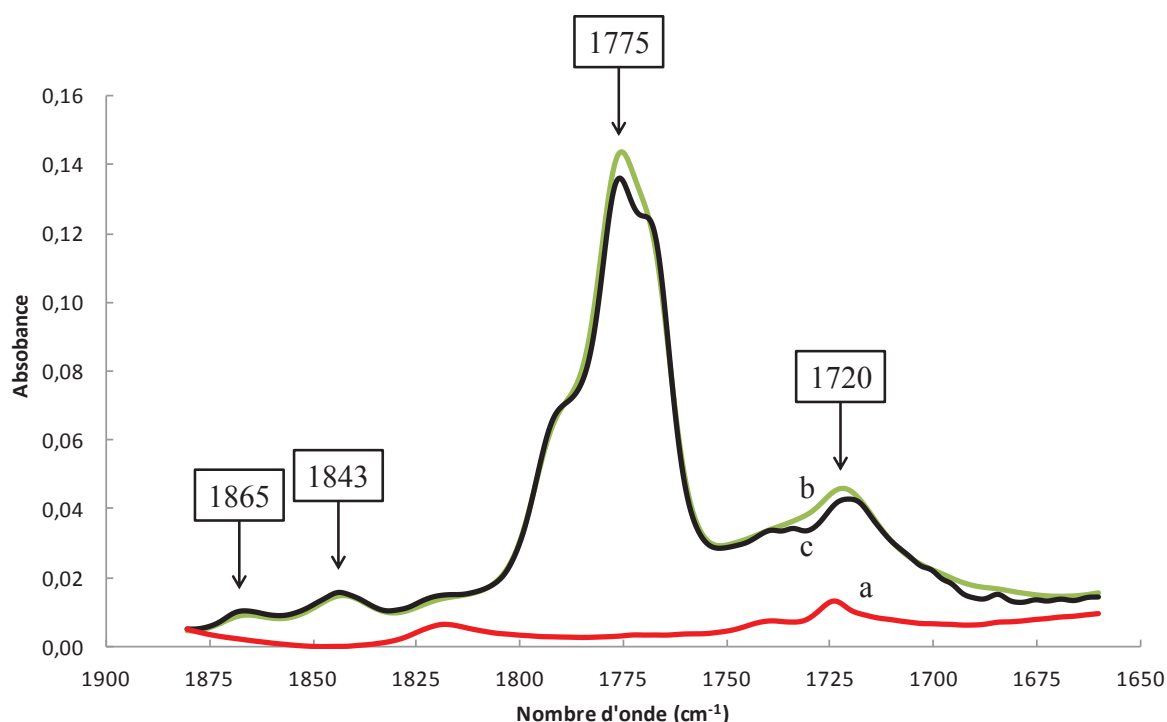


Figure 64: Spectres IR du PEBD (a) et du mélange PEBD(5g)+L101(46 μ L=0.8wt%)+TEMPO(0.0434g)+AM(0.0538g=1wt%) avant (b) et après extraction au THF-Bibenzyle + étuvage sous vide à 120°C pendant 17h (c)

Le passage en étuve sous vide à 120°C pendant 17 heures a deux objectifs: a) évaporer les traces de solvant du polymère après l'extraction liquide, b) éliminer par évaporation l'AM non greffé potentiellement encore présent dans le mélange et transformer l'AM, éventuellement greffé, de la forme acide (bande à $\nu \approx 1710$ cm⁻¹) à la forme anhydride (bandes à $\nu \approx 1790$ et 1865 cm⁻¹). En effet, l'AM greffé évolue en partie de la forme anhydride vers la forme acide au cours du temps d'une manière rapide (quelques jours) même à température ambiante, ce qui peut fausser son dosage. Nous pouvons ainsi observer par spectroscopie IR après étuvage

une quasi disparition de la bande à $\nu \approx 1710 \text{ cm}^{-1}$ et une augmentation des intensités des bandes à $\nu \approx 1790$ et 1865 cm^{-1} (Figure 65b), représentatives de la fonction anhydride.

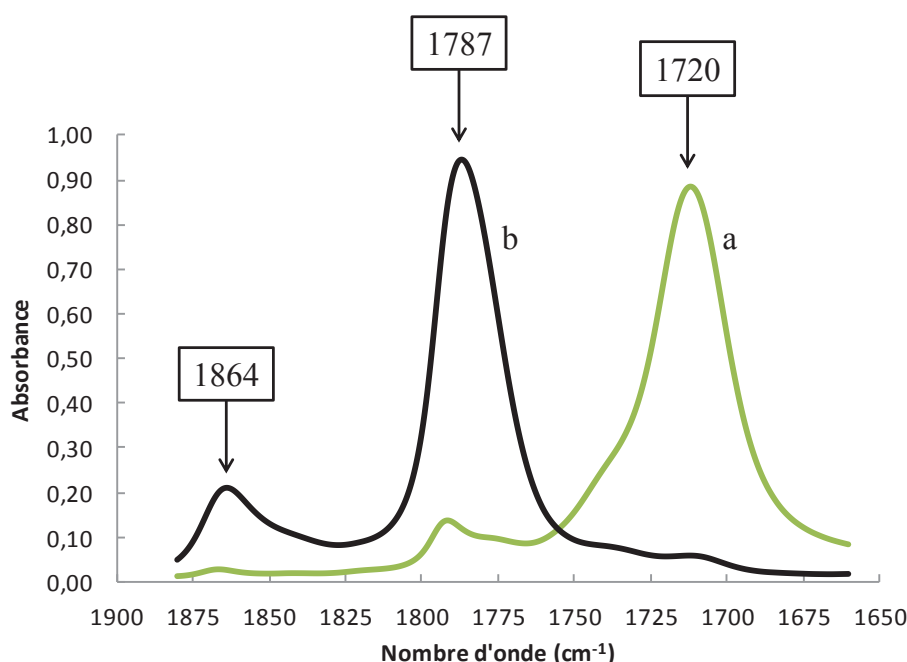


Figure 65: Spectres IR d'un échantillon commercial de LLDPEgAM(1.7%) avant (a) et après étuvage sous vide à 120°C pendant 17h (b)

Nous observons sur la Figure 64c deux bandes à $\nu = 1865$ et 1843 cm^{-1} qui ne disparaissent pas après l'extraction et l'étuvage sous vide à 120°C. Ces bandes doivent probablement être liées à la présence d'AM greffé sur le PEBD. Nous observons également une large bande à $\nu = 1775 \text{ cm}^{-1}$ que se soit avant ou après extraction puis étuvage sous vide ce qui semble également indiquer la présence d'AM greffé malgré un décalage par rapport à la bande attendue pour de l'AM greffé ($\nu \approx 1790 \text{ cm}^{-1}$). Enfin, nous observons une bande à $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à un groupement carbonyle plus intense que celle présente sur le spectre du PEBD. Cette bande est liée à la réaction du peroxyde sur le polymère puisque son intensité est bien plus faible pour un mélange ne contenant pas de peroxyde (Figure 66d).

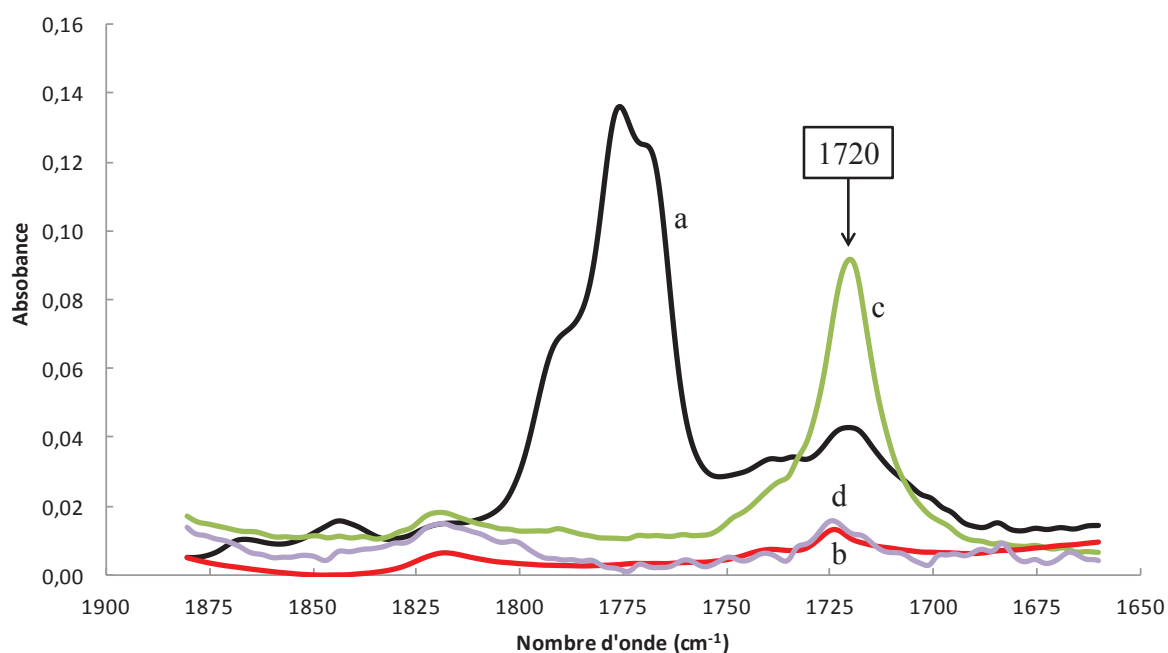


Figure 66: Spectres IR du mélange

PEBD(5g)+L101(46 μ L=0.8wt%)+TEMPO(0.0434g)+AM(0.0538g=1wt%) après extraction au THF-Bibenzyle + étuvage sous vide à 120°C pendant 17h (a), du PEBD (b), du mélange PEBD(5g)+L101(46 μ L=0.8wt%)+TEMPO(0.0446g) (c) et du mélange PEBD(5g)+TEMPO(0.044g) (d) (mélanges réalisés dans les mêmes conditions à 160°C en mini-extrudeuse)

Une droite d'étalonnage du rapport des aires de la bande correspondant à l'AM greffé ($\nu=1790\text{ cm}^{-1}$) et d'une bande référence du PEBD ($\nu=720\text{ cm}^{-1}$) en fonction du taux d'AM greffé a été réalisée à partir de films minces d'échantillons fournis par notre partenaire industriel de LLDPE greffés AM (0.45, 1 et 1.7 wt%) et préalablement mis en étuve sous vide à 120°C pendant 17 heures (Figure 67).

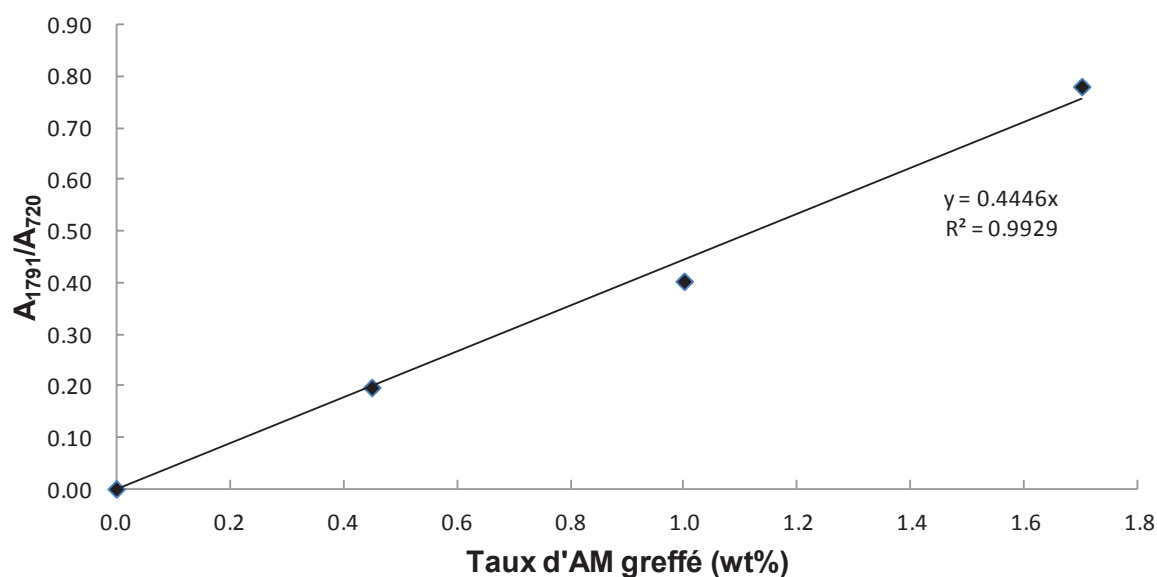


Figure 67: Droite d'étalonnage du rapport des aires du pic correspondant à l'AM greffé (1790 cm^{-1}) et d'un pic référence du PEBD (720 cm^{-1}) en fonction du taux d'AM greffé de trois échantillons commerciaux de LLDPEgAM fournis par Arkema

L'utilisation de cette droite d'étalonnage et du spectre IR de notre mélange PEBD(5g) + L101(46 μL =0.8wt%) + TEMPO(0.0434g) + AM(0.0538g=1wt%) réalisé à 160°C permet de déterminer un taux de greffage en AM d'environ 0.26 wt%. Ce résultat suggère donc qu'une partie de l'AM est éliminée via des réactions secondaires comme par exemple une réaction entre le peroxyde et l'AM, bien que nous n'ayons pas trouvé de produits correspondants dans notre solvant d'extraction (mais nous ne savons pas à priori si les conditions de l'analyse de GC-MS permettraient d'identifier de tels composés) et/ou via un phénomène d'évaporation à haute température.

CONCLUSION

La réaction de réticulation du PEBD à 160°C en mini-extrudeuse en présence de peroxyde (L101) a été mise en évidence par des analyses de rhéologie: un polymère réticulé a un temps de relaxation infini des chaînes ce qui implique que les courbes des modules élastiques (G') et visqueux (G'') ne se croisent pas lors d'un balayage en fréquence. Il ressort de cette étude que pour une concentration inférieure ou égale à 0.4 wt% en L101, le PEBD est ramifié mais ne réticule pas car les courbes de G' et G'' se croisent. Pour une concentration en L101 de 0.8 wt% le PEBD réticule (G' et G'' ne se croisent pas) et pour une concentration supérieure à 0.8 wt% (1.6 wt%), le PEBD ne peut plus être mis en forme après extrusion, car trop réticulé, afin d'être analysé en rhéologie.

La réaction de greffage radicalaire du radical nitroxyle TEMPO sur le PEBD fondu à 160°C en mini-extrudeuse est alors possible en présence de L101. En effet, dans les conditions expérimentales où le PEBD réticule en présence de L101 (0.8wt%), l'ajout d'une quantité suffisante de TEMPO (ratio molaire $L101/TEMPO \leq 1/2$) dans la mini-extrudeuse permet de bloquer la réaction de réticulation du polymère: une fois les macroradicaux alkyle de PEBD formés, issus de l'arrachement d'atomes d'hydrogène par les radicaux provenant de la décomposition thermique du L101, le TEMPO agit comme piège à radicaux et se greffe au PEBD ce qui bloque la réaction de réticulation de celui-ci. Des analyses de RMN 1H et ^{13}C ont permis de déterminer que le TEMPO se greffe préférentiellement sur un carbone secondaire du PEBD et un taux de greffage d'environ 0.33 wt% dans un mélange qui en contenait initialement 0.9 wt% a été atteint pour un ratio molaire $L101/TEMPO=1/2$. Ces analyses RMN, ainsi que des analyses complémentaires d'extractibles en GC-MS semblent donc indiquer qu'une partie du TEMPO est éliminée lors des mélanges à haute température. Le TEMPO peut être éliminé via une réaction secondaire avec les radicaux issus de la décomposition du peroxyde et/ou via un phénomène d'évaporation^[1], présent également à basse température (110°C).

L'ajout d'AM (1 wt%) dans le mélange PEBD + L101(0.8 wt%) + TEMPO (ratio molaire $L101/TEMPO=1/2$) a permis de greffer à 160°C en mini-extrudeuse environ 0.26 wt% d'AM et environ 0.18 wt% de TEMPO sur le PEBD sans modification notable des propriétés rhéologiques du polymère. L'obtention d'un taux de greffage en TEMPO inférieur à celui

obtenu pour un mélange identique sans AM (0.33 wt%) peut s'expliquer par la compétition entre les réactions de greffage du TEMPO et de l'AM sur les macroradicaux alkyle de PEBD. De plus, les taux de greffage obtenus en TEMPO et en AM semblent indiquer qu'une partie des ces réactifs est éliminée via des réactions secondaires comme par exemple une réaction des radicaux (issus de la décomposition du peroxyde) avec l'AM et/ou le TEMPO, et/ou via un phénomène d'évaporation à haute température. Il serait donc intéressant d'essayer d'optimiser la réaction de greffage de l'AM sur le PEBD par rapport à celle du TEMPO. Par exemple, augmenter la concentration en AM dans le mélange de 1 wt% à 2 wt% par rapport au polymère et diminuer légèrement celle en TEMPO (passer d'un ratio molaire L101/TEMPO= 1/2 à 1/1.5 par exemple) pourrait peut-être favoriser la réaction de greffage de l'AM par rapport à celle du TEMPO tout en limitant les modifications rhéologiques du PEBD à l'aide du radical nitroxyle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Chaudhary, B. I.; Chopin, L.; Klier, J. Nitroxyls for Scorch Suppression, Cure Control, and Functionalization in Free-Radical Crosslinking of Polyethylene. *Polymer Engineering and Science* **2007**, *47*, 50-61.
- [2] Cicogna, F.; Coiai, S.; Passaglia, E.; Tucci, I.; Ricci, L.; Ciardelli, F.; Batistini, A. Grafting of Functional Nitroxyl Free Radicals to Polyolefins As a Tool to Postreactor Modification of Polyethylene-Based Materials With Control of Macromolecular Architecture. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 781-795.
- [3] Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Bertin, D.; Tordo, P. Synthesis and Characterization of Macroalkoxyamines Based on Polyethylene. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3540-3542.

CHAPITRE IV:
Influence du radical nitroxyle DPAIO
lors du greffage de l'AM sur le PEBD
en présence de peroxyde

INTRODUCTION.....	121
I. Etude de l'influence du DPAIO sur la réaction de réticulation de PEBD en présence du peroxyde L101.....	123
I.1. Etude rhéologique du mélange PEBD + L101 + DPAIO	123
I.2. Analyse quantitative par GC-MS.....	126
I.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN.....	132
II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en présence de DPAIO et de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène.....	143
II.1. Analyse rhéologique	143
II.2. Analyse qualitative et quantitative par IR	144
CONCLUSION	147
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149

INTRODUCTION

Aux températures où nous avons travaillé ($T \leq 160^\circ\text{C}$), nous avons formé une macroalcoxyamine à base de TEMPO dont la liaison alcoxyamine n'est pas clivable. En effet, le TEMPO semble piéger de manière irréversible les macroradicaux PE^\bullet ce qui est défavorable pour le greffage de l'AM sur le PEBD. Nous avons donc décidé d'analyser le comportement d'un autre radical nitroxyle stable à température ambiante et déjà utilisé en polymérisation radicalaire contrôlée. Ce radical nitroxyle est le DPAIO, qui a été particulièrement étudié par notre partenaire marseillais et qui est connu pour avoir permis le contrôle de la polymérisation en masse du MMA. En effet, Guillaneuf et coll.^[1] ont obtenu un taux de conversion en MMA de 65% et ont ensuite mis en jeu la macroalcoxyamine PMMA-DPAIO dans une réaction de copolymérisation avec l'acrylate de butyle.

Ici, l'objectif est d'étudier la capacité du radical nitroxyle DPAIO à piéger de façon réversible les radicaux générés sur le PEBD à partir d'une réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène par des radicaux peroxyde à 160°C .

Le mécanisme envisagé comporte les trois mêmes premières étapes que le mécanisme du chapitre précédent à savoir la décomposition thermique du peroxyde suivie par une abstraction d'atome d'hydrogène sur le PEBD par les radicaux alcoxyde formés et le piégeage des macroradicaux de PEBD par le radical nitroxyle DPAIO à 160°C . L'idée est ensuite d'envisager une quatrième étape lors de laquelle l'augmentation de la température à $T > 160^\circ\text{C}$ pourrait permettre la rupture homolytique du groupement fonctionnel N-O-C de la macroalcoxyamine formée à 160°C puis d'étudier lors de cette dernière étape le greffage sur le PEBD d'un monomère M tel que l'AM^[2]. Le clivage thermique du groupe N-O-C peut intervenir classiquement au niveau de la liaison O-C mais aussi au niveau de la liaison N-O (Figure 68).

I. Etude de l'influence du DPAIO sur la réaction de réticulation de PEBD en présence du peroxyde L101

I.1. Etude rhéologique du mélange PEBD + L101 + DPAIO

Pour étudier le greffage du DPAIO sur le PEBD en présence de peroxyde, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales où le PEBD réticule à 160°C en présence de L101 (0.8 wt%) (Figure 69) et nous avons ajouté dans un premier temps le DPAIO dans un ratio molaire L101/DPAIO=1/2.

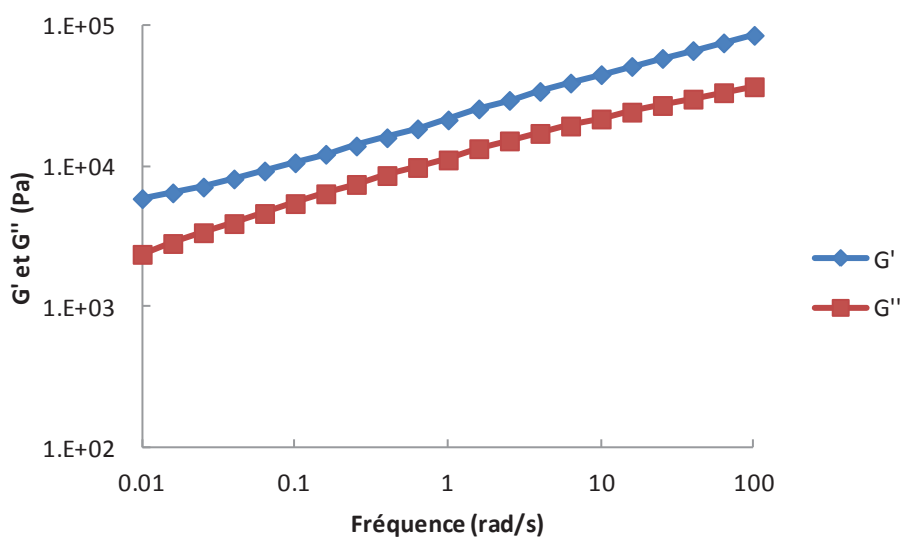


Figure 69: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%) porté à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

En effet, nous avons montré dans le cas du TEMPO qu'un ratio molaire L101/TEMPO égal à 2 était nécessaire pour bloquer la réticulation du PEBD.

Un pré-mélange de 50 g de PEBD, 0.8 wt% de L101 et la quantité de DPAIO correspondante dans un ratio molaire L101/DPAIO=1/2 (≈ 1 g) a été réalisé à basse température (110°C) pendant 5 minutes au mélangeur interne Rheomix600. Puis, 5 g de ce mélange ont été injectés

en mini-extrudeuse à 160°C pendant 60 minutes. Le polymère extrudé a alors été caractérisé d'un point de vue rhéologique par un balayage en fréquence à 160°C sous azote (Figure 70).

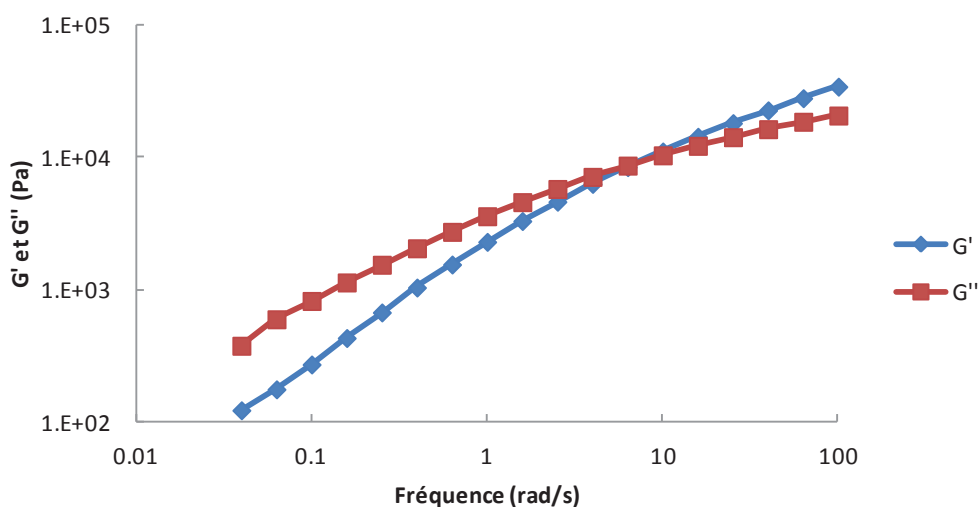


Figure 70: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%)+DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO=1/2) porté à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Nous observons sur la Figure 70 que les modules G' et G'' se croisent ce qui indique que le PEBD n'a pas réticulé et donc qu'il y a assez de radicaux nitroxyle DPAIO dans le mélange pour limiter les réactions de ramification du polymère et ainsi bloquer sa réticulation.

Dans le but de trouver le ratio molaire L101/DPAIO critique correspondant à la stœchiométrie en terme de radicaux utiles, nous avons réalisé des mélanges PEBD + L101(0.8 wt%) + DPAIO en utilisant une quantité décroissante de DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO=1/1.5 ; 1/1 et 1/0.8). Chacun des mélanges a alors été caractérisé d'un point de vue rhéologique après extrusion à 160°C (Figures 71 - 73).

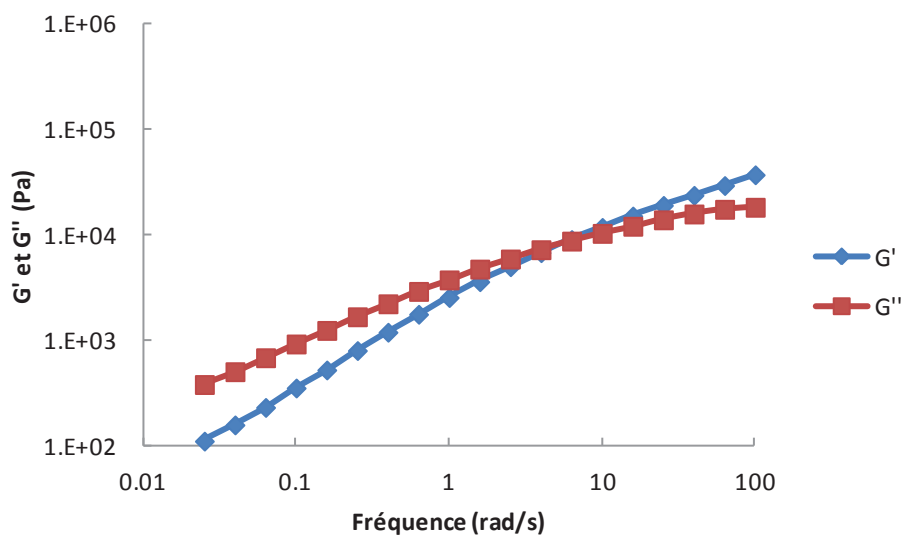


Figure 71: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%)+DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO=1/1.5) porté à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

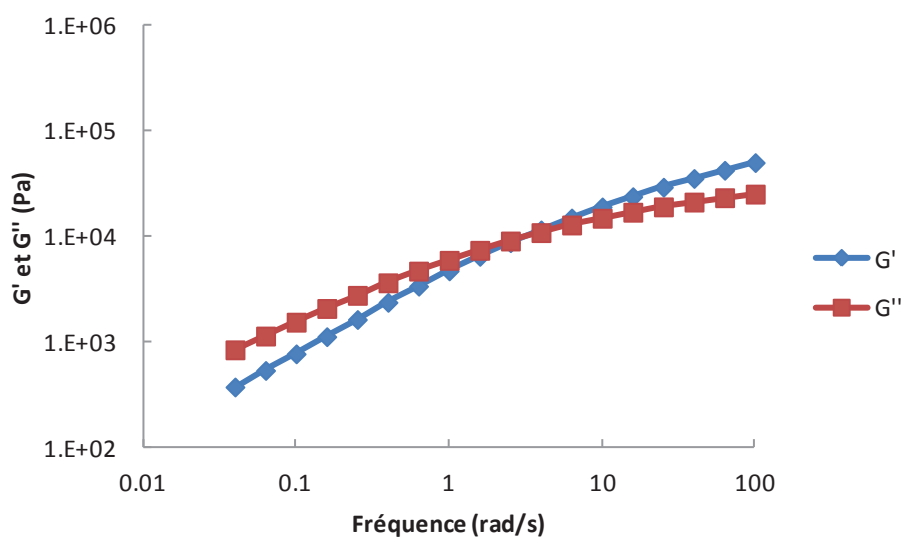


Figure 72: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%)+DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO=1/1) porté à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

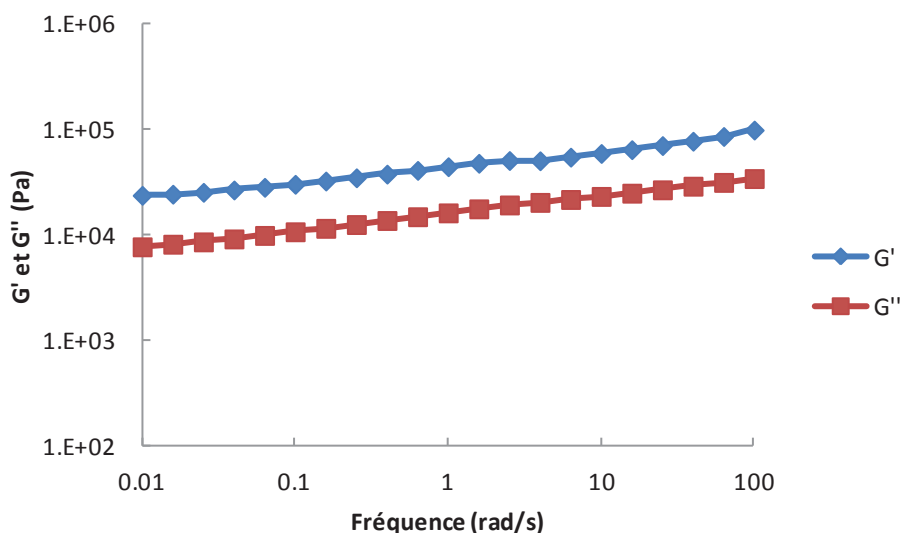


Figure 73: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+L101(0.8 wt%)+DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO=1/0.8) porté à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Nous observons sur les Figures 71 et 72 que les modules G' et G'' se croisent ce qui atteste que le PEBD n'a pas réticulé et donc que le DPAIO est présent en quantité suffisante (ratio molaire L101/DPAIO=1/1.5 et 1/1) afin de bloquer la réticulation du PEBD. En revanche, sur la Figure 73, les modules G' et G'' ne se croisent pas ce qui implique que le PEBD a réticulé dans l'extrudeuse du fait de la trop faible quantité de radicaux nitroxyle présents (ratio molaire L101/DPAIO=1/0.8).

Nous pouvons donc conclure qu'en l'absence de monomère à greffer, le DPAIO se comporte comme un piège à radical de la même manière que le TEMPO. De plus, nous notons qu'un ratio molaire L101/DPAIO=1/1 est suffisant pour bloquer la réticulation du PEBD en présence de L101 alors que dans le cas de l'utilisation du TEMPO un ratio molaire L101/TEMPO=1/2 est nécessaire. Le DPAIO semble donc être un piège à radical plus efficace que le TEMPO à 160°C et en présence de 0.8 wt% de L101.

I.2. Analyse quantitative par GC-MS

Des analyses de GC-MS ont été réalisées sur les extractibles après quatre jours d'extraction sur les films minces des quatre mélanges dans du THF en présence de Bibenzyle (qui sert de référence d'étalonnage) à température ambiante. Afin de pouvoir quantifier la quantité de DPAIO non greffé extraite du mélange, une série de solutions de différentes concentrations en

DPAIO dans un mélange THF-Bibenzyle a été réalisée et analysée par GC-MS (exemple Figure 74) afin de réaliser une droite d'étalonnage.

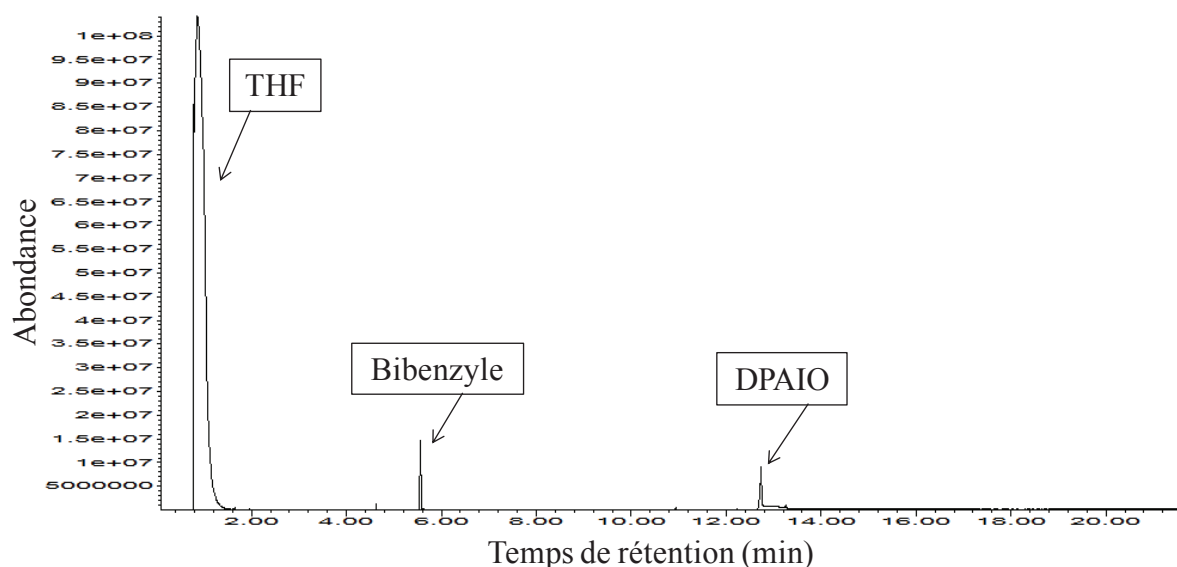


Figure 74: Pics caractéristiques du THF, du bibenzyle et du DPAIO obtenus en chromatographie gazeuse pour une solution à 0.1 wt% en DPAIO

Lorsqu'un agrandissement est effectué sur le signal correspondant au DPAIO, nous observons deux pics caractéristiques localisés à des temps de rétention d'environ 12.7 et 13.25 minutes (Figure 75).

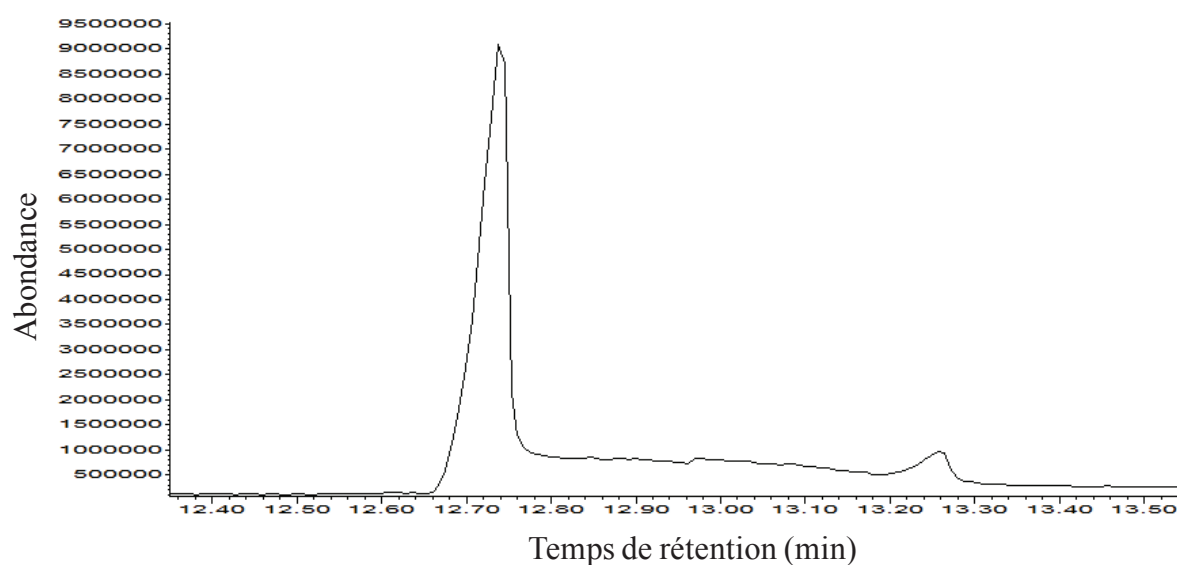


Figure 75: Pics caractéristiques du DPAIO obtenus en chromatographie gazeuse pour une solution à 0.1 wt% en DPAIO dans du THF-Bibenzyle

Le spectromètre de masse a alors permis d'identifier ces deux pics. Le premier localisé à un temps de rétention de 12.7 minutes semble correspondre à l'amine issue de la dégradation du DPAIO (M=360 g/mol - Figure 76). Le deuxième pic localisé à un temps de rétention de 13.25 minutes correspond au DPAIO (M=375 g/mol - Figure 77), en accord avec la littérature^[3].

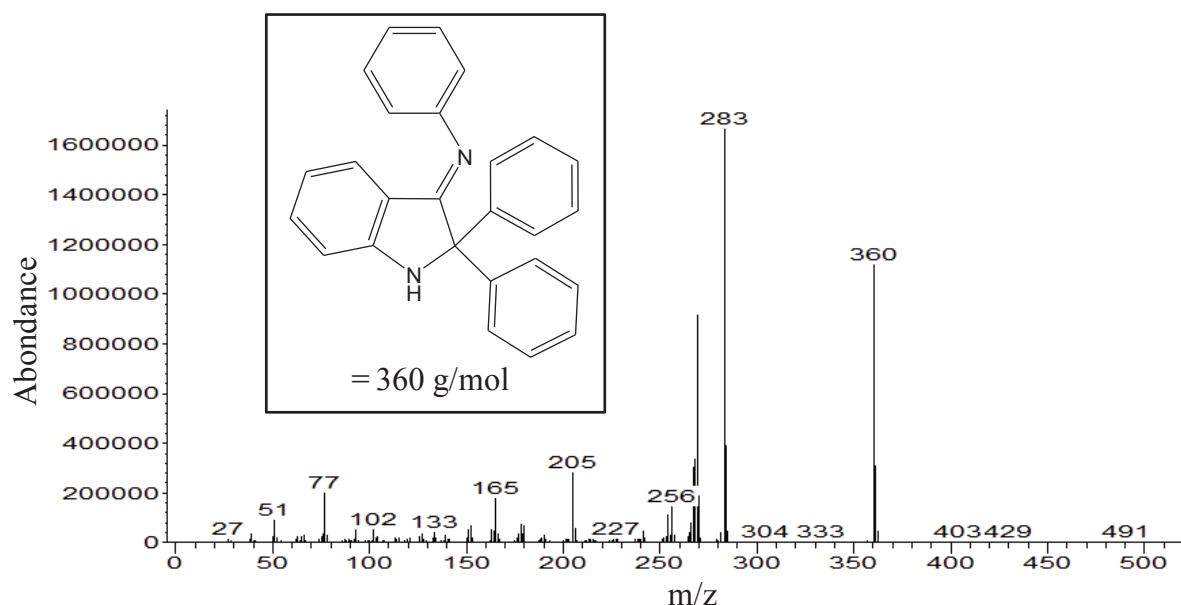


Figure 76: Spectre de masse du pic localisé à $t \approx 12.7$ min (Figure 75)

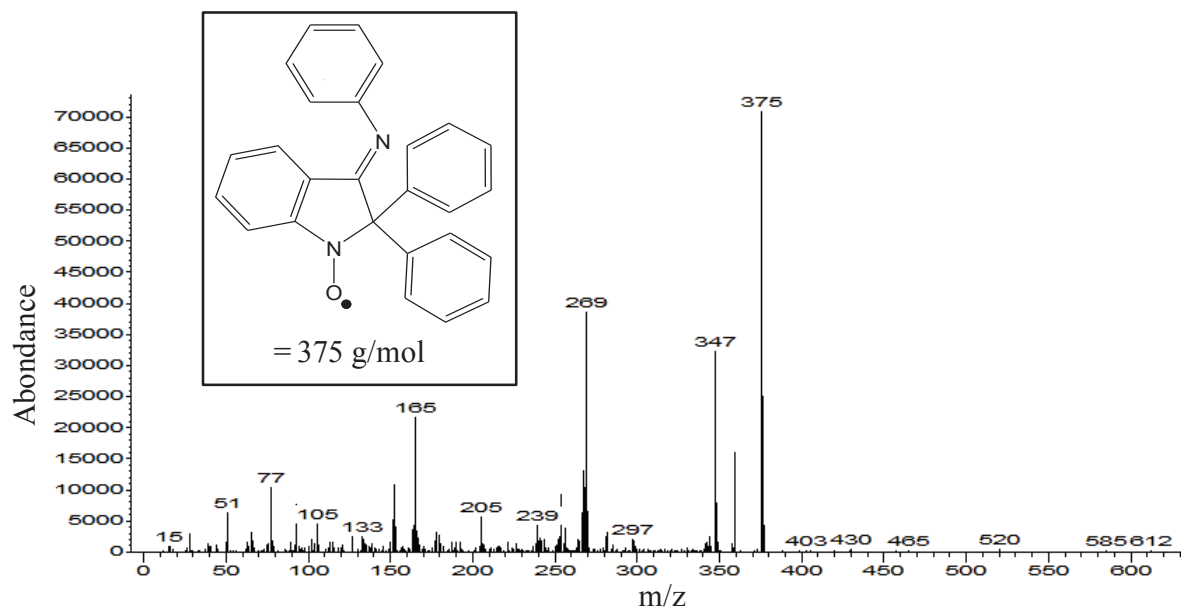


Figure 77: Spectre de masse du pic localisé à $t \approx 13.25$ min (Figure 75)

Le pic correspondant au DPAIO ($t \approx 13.25$ min) obtenu dans les chromatogrammes des solutions de différentes concentrations est d'autant plus intense que la solution est concentrée en DPAIO. Néanmoins, la majorité du DPAIO se transforme sous forme amine au cours de l'analyse de GC-MS ce qui nous a conduit à utiliser l'aire du signal dans sa globalité ($t = 12.65$ - 13.3 min, Figure 75) afin d'effectuer le dosage du DPAIO en GC-MS.

La Figure 78 représente l'évolution de l'aire du pic correspondant au DPAIO en fonction de sa concentration dans un mélange THF-Bibenzyle. Le solvant contenant le Bibenzyle a été injecté systématiquement avant chaque analyse afin de pouvoir corriger l'aire du pic du DPAIO en normalisant celui du Bibenzyle.

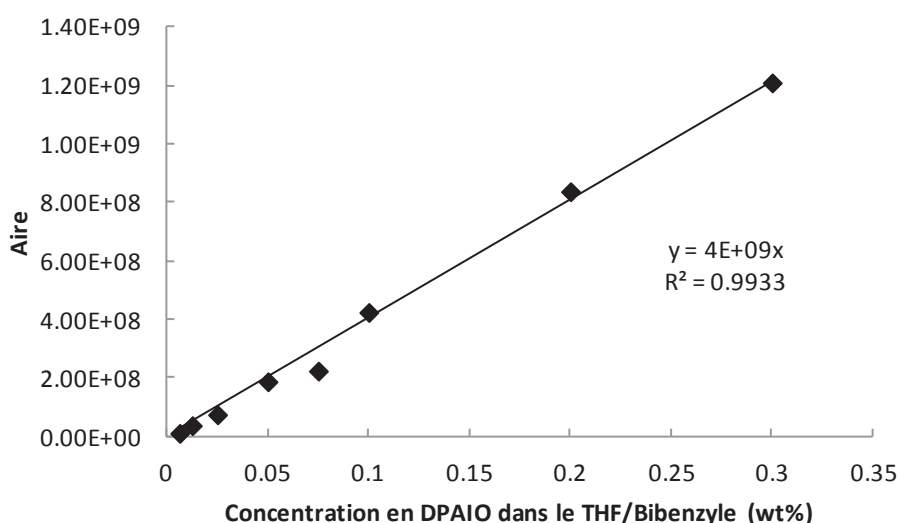
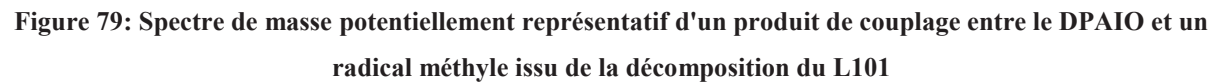


Figure 78: Courbe d'étalonnage de l'aire du pic du DPAIO en fonction de sa concentration dans différentes solutions de THF-Bibenzyle

L'analyse des solvants d'extraction correspondants aux mélanges de ratio molaire L101/DPAIO=1/1 et 1/2 a alors révélé respectivement l'extraction d'environ la moitié et la quasi totalité du DPAIO présent dans les films. Nous avons observé sur l'analyse GC de ces deux mélanges un seul pic localisé au temps de rétention 12.7 minutes correspondant à la forme amine du DPAIO. En effet, le pic du DPAIO ($t = 13.25$ min) n'a pas été détecté dans les chromatogrammes. De plus, dans les deux cas, des pics pouvant correspondre à des produits de réaction entre le DPAIO et le peroxyde et ses produits de décomposition ont été identifiés. D'une part, un spectre de masse pouvant correspondre à une réaction de couplage entre le DPAIO et un radical méthyle issu de la décomposition du L101 a été identifié (Figure 79).



atmosphère inerte. Le mélange a ensuite été porté à une température de 145°C pendant quatre heures ce qui représente plus de cinq temps de demi-vie du peroxyde ($t_{1/2}=36$ min à 145°C). Puis, nous avons analysé le contenu du solvant en GC-MS. Il résulte du chromatogramme obtenu que des produits analogues à ceux trouvés dans les solvants d'extraction ont pu être identifiés ce qui atteste qu'une réaction a lieu entre le DPAIO et le L101 (et ses produits de décomposition) au cours des mélanges.

Pour pouvoir comparer le comportement du DPAIO à celui du TEMPO, nous avons vérifié si il était également sujet à une certaine évaporation pendant la réaction. Pour cela, nous avons réalisé un mélange PEBD + DPAIO(1.5wt%) dans un mélangeur interne Rheomix 600 à basse température (110°C/10min). Pour comparaison, une partie de ce mélange a été portée à 160°C pendant 60 minutes en mini-extrudeuse puis des extractions dans du THF-Bibenzyle sur film mince pendant quatre jours ont été réalisées sur le mélange initial et sur celui chauffé à 160°C. D'après les analyses de GC-MS la totalité du DPAIO initial a été extraite dans les deux cas ce qui semble donc exclure le phénomène d'évaporation du DPAIO au cours du mélange à haute température.

De l'ensemble de ces résultats, nous faisons l'analyse suivante :

- L'analyse quantitative du DPAIO en GC-MS est faussée par une réaction entre le radical nitroxyle et des composants du système chromatographique conduisant à la consommation du radical nitroxyle et à la formation de l'amine correspondante. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que le DPAIO est injecté en faible quantité. Toutefois, l'absence totale de signal du DPAIO dans le chromatogramme peut être raisonnablement attribuée à la consommation de ce réactif.
- Comme dans le cas du TEMPO, une partie du DPAIO peut être greffée sur le PEBD tandis qu'une autre partie est éliminée. Contrairement au TEMPO, ce phénomène n'est pas dû à une certaine évaporation. De plus, des réactions secondaires directes entre le DPAIO et le peroxyde ont été identifiées.
- Quand la consommation du DPAIO est totale, il est possible qu'il y ait formation de l'amine correspondante. Malheureusement, comme ce composé se forme aussi par réaction parasite lors de l'injection dans la colonne chromatographique, il est impossible de mettre cette réaction en évidence par GC-MS.

I.3. Analyse qualitative et quantitative par RMN

Des analyses de RMN ^1H ont été réalisées dans le but de vérifier le greffage du DPAIO sur le PEBD. Nous avons donc comparé les spectres RMN de nos mélanges à celui du DPAIO-isopropyle (Figure 81) comme modèle spectrométrique du DPAIO greffé sur le polymère.

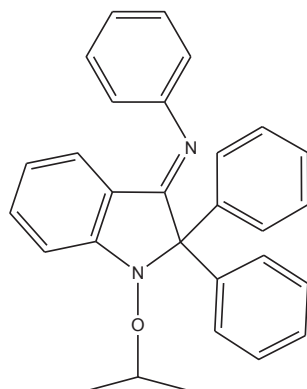


Figure 81: DPAIO-isopropyle

Nous avons tout d'abord analysé les mélanges PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO portés à 160°C en mini-extrudeuse et de ratio molaire L101/DPAIO=1/2 et 1/1 (Figures 82c et 82d respectivement). Nous avons ainsi volontairement analysé les mélanges dans lesquels il y a le plus de DPAIO afin de faciliter son éventuelle observation en RMN.

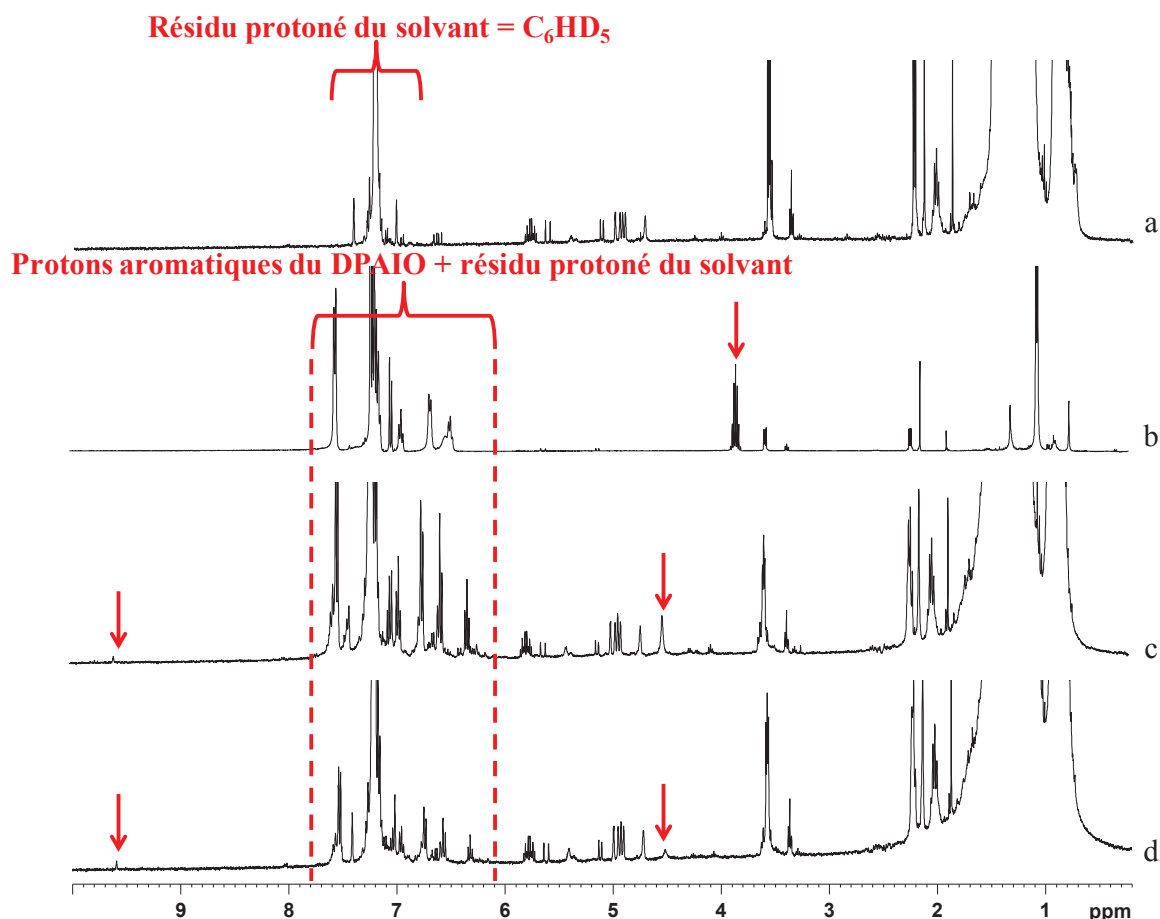
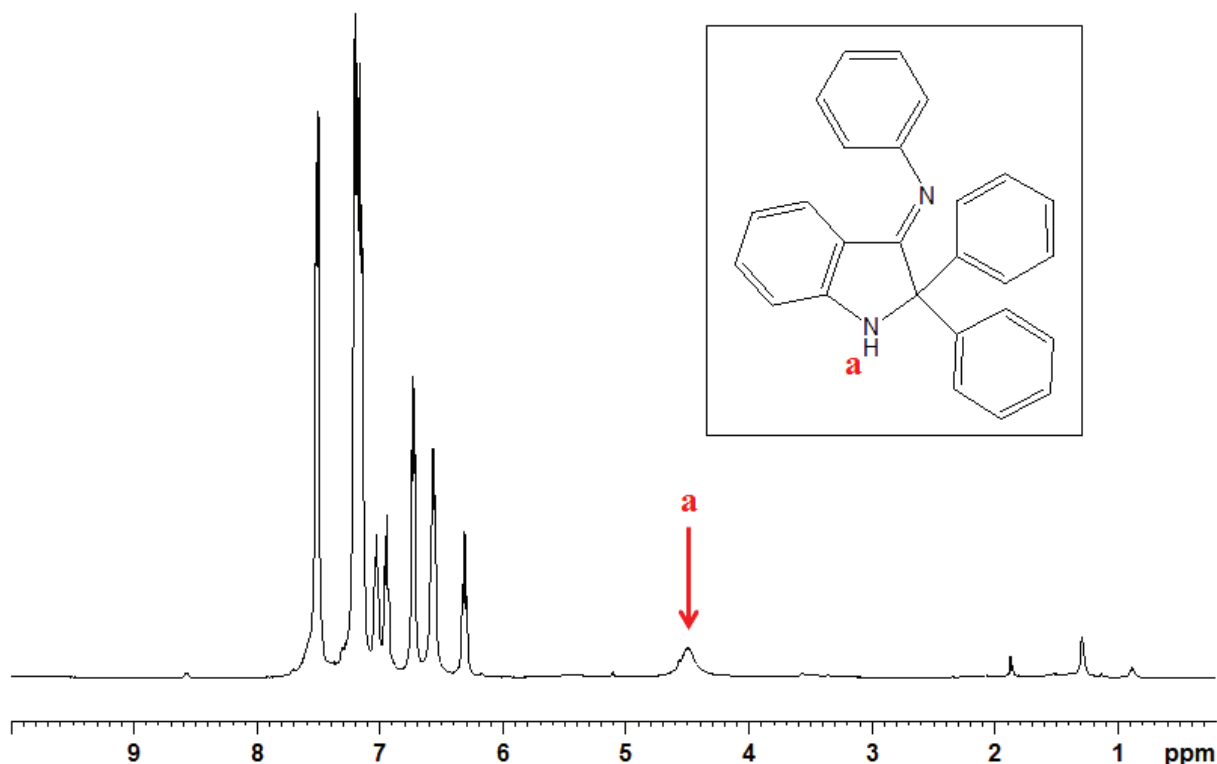


Figure 82: Spectres RMN ^1H dans du $\text{TCE}/\text{C}_6\text{D}_6$ à 90°C du PEBD (a), du DPAIO-isopropyle (b) et des mélanges PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO faits à $160^\circ\text{C}/1\text{h}$ de ratio molaire L101/DPAIO=1/2 (c) et 1/1 (d)

Nous observons sur les spectres de nos mélanges (Figures 82c et 82d) l'apparition de nouveaux signaux à $\delta=6.3\text{-}7.6$ ppm par rapport au spectre du PEBD (Figure 82a). Ces nouveaux signaux correspondent aux protons aromatiques du DPAIO sachant que le spectre du PEBD contient aussi des signaux correspondants à des protons aromatiques issus du résidu protoné du solvant ($\text{TCE}/\text{C}_6\text{D}_6$). Nous observons également l'apparition d'un signal à $\delta=4.5$ ppm, d'autant plus intense que la concentration en DPAIO est élevée. Ce signal a été attribué au proton porté par l'atome d'azote de l'amine formé à partir du DPAIO. Cette hypothèse a été confirmée en faisant le spectre RMN de l'amine correspondant au DPAIO synthétisée par notre partenaire marseillais (Figure 83).



Ce composé pourrait provenir d'un greffage du DPAIO sur le PEBD suivi par une rupture de la liaison N-OC et d'une réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène. Cette hypothèse est fréquemment évoquée dans la littérature lors de la dégradation d'une alcoxyamine basée sur le radical nitroxy DPAIO^[2,3].

Toutefois, nous n'observons pas sur les spectres de nos mélanges (Figures 82c et 82d) la présence d'un signal à $\delta=3.8$ ppm, comme c'est le cas sur le spectre RMN du DPAIO-isopropyle (Figure 82b), qui attesterait du DPAIO greffé sur le PEBD. En effet, comme dans le cas du greffage du TEMPO, le signal correspondant au(x) proton(s) porté(s) par le carbone du PEBD sur lequel serait greffé le radical nitroxy est attendu entre $\delta=3.5$ et 4 ppm. Même dans l'hypothèse d'une rupture de cette alcoxyamine entre l'azote et l'oxygène, cet hydrogène serait porté par un carbone portant une fonction alcool, ce qui implique un déplacement chimique de l'ordre de $\delta=3.8$ ppm également.

Nous avons également réalisé le spectre RMN ^1H issu du mélange PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO réalisé à 110°C en mélangeur interne Rheomix 600 et correspondant au ratio molaire L101/DPAIO=1/2 avant qu'il soit chauffé à 160°C en mini-extrudeuse afin d'étudier l'influence de la température sur la présence des différents signaux (Figure 84).

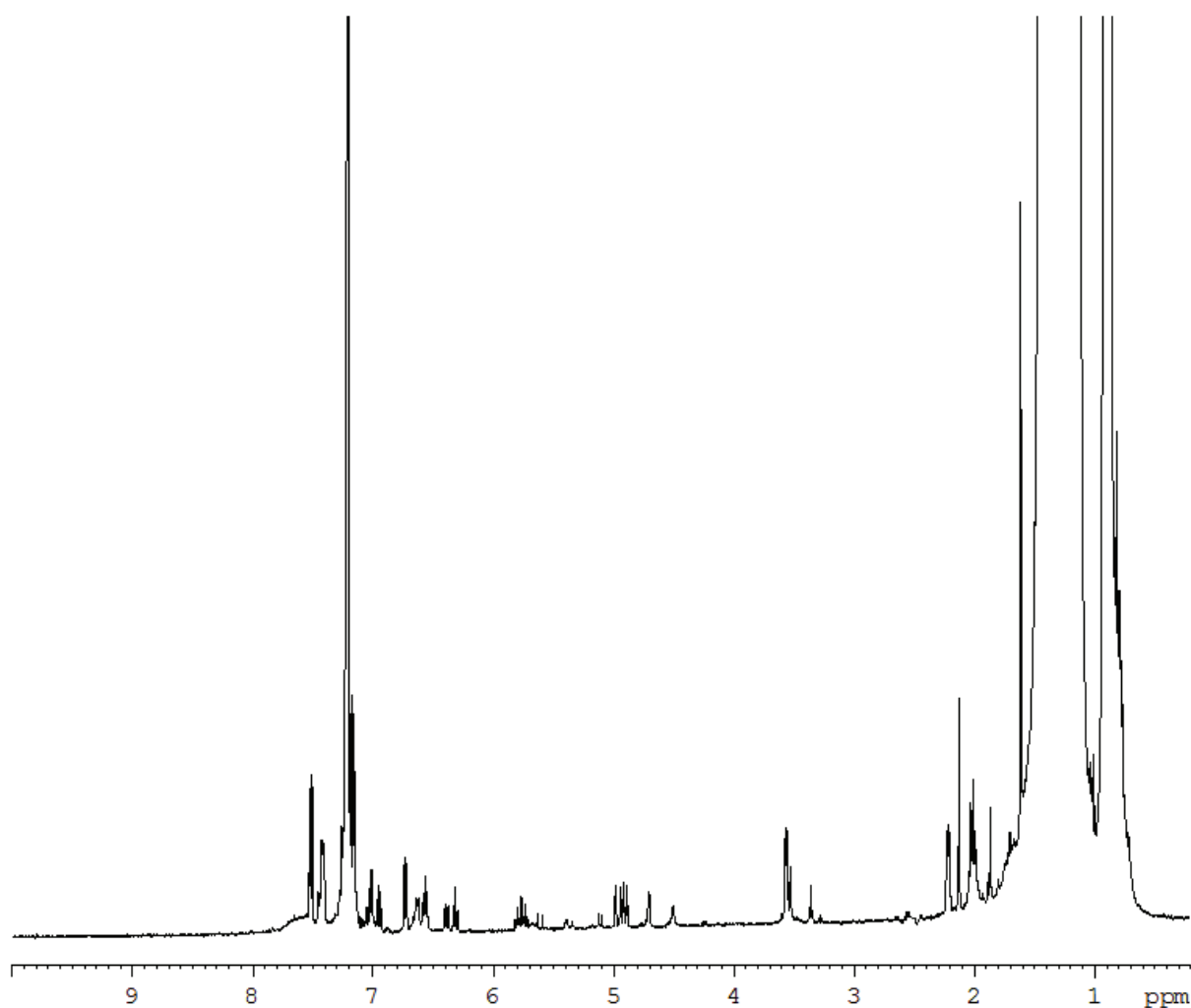


Figure 84: Spectres RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C du mélange PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO de ratio molaire L101/DPAIO=1/2 chauffé à $110^\circ\text{C}/10\text{min}$

La Figure 84 met en évidence l'absence d'un signal à $\delta \approx 9.5$ ppm contrairement au spectre RMN du même mélange qui a été chauffé à 160°C (Figure 82d). Ce signal à $\delta = 9.5$ ppm est attribuable à une fonction aldéhyde et nous supposons donc qu'il y a un greffage très faible du DPAIO puis rupture de la liaison N-OC à haute température pour conduire à la formation d'un aldéhyde (par une réaction de β -scission) et d'une amine (Figure 85).

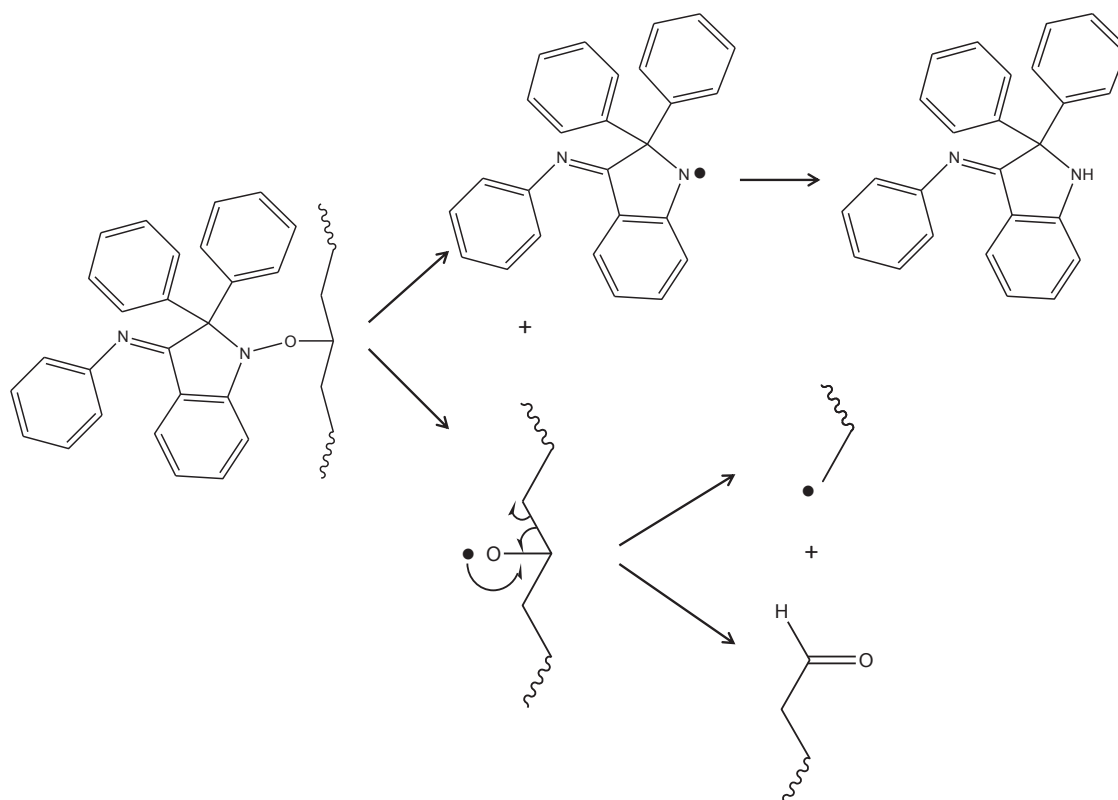


Figure 85: Mécanisme supposé de rupture homolytique à 160°C de la liaison N-OC du radical nitroxyle DPAIO greffé sur le PEBD

Nous avons ensuite analysé par RMN ^1H les extractibles issus des mélanges PEBD+L101+DPAIO de ratio molaire L101/DPAIO=1/1 et 1/2 portés à 160°C (Figures 86b et 86c respectivement). Pour comparaison, nous avons réalisé la RMN ^1H des extractibles issus d'un PEBD vierge (Figure 86a).

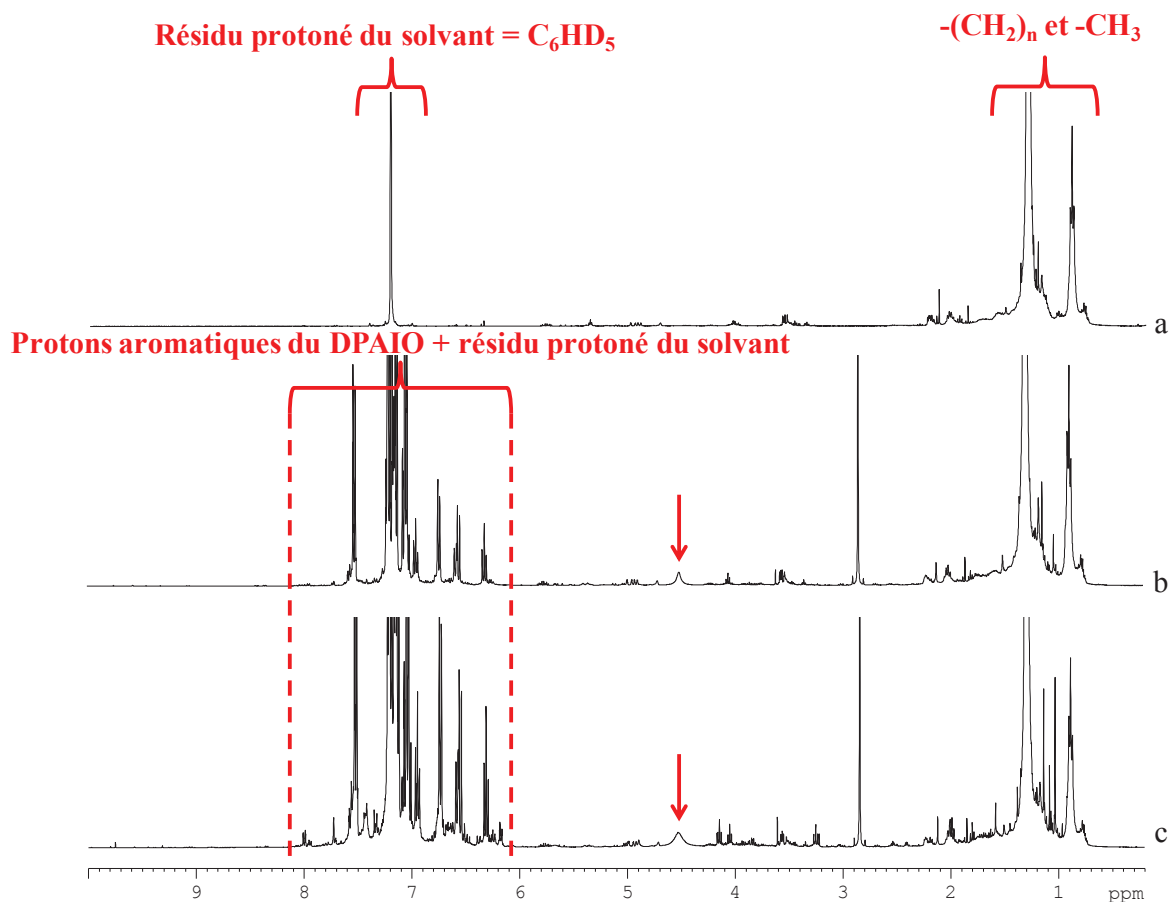


Figure 86: Spectres RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C des extractibles du PEBD (a) et de nos mélanges PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO portés à $160^\circ\text{C}/1\text{h}$ et de ratio molaire L101/DPAIO=1/1 (b) et 1/2 (c)

La présence de signaux aromatiques attribuables au DPAIO (Figures 86b et 86c) confirme l'extraction d'une partie de celui-ci. De plus, la présence du signal caractéristique de l'amine formée à partir du DPAIO à $\delta \approx 4.5$ ppm confirme que ce produit est bien extractible car non greffé sur le PEBD.

La présence de signaux caractéristiques des CH_2 ($\delta = 1.3$ ppm) et CH_3 ($\delta = 0.9$ ppm) du PEBD est aussi observée ce qui implique que nous extrayons également du polymère (Figure 86).

Les signaux caractéristiques du PEBD sont toutefois peu intenses par rapport à ceux du DPAIO ce qui implique que nous extrayons peu de PEBD par rapport au radical nitroxyle et que seules les chaînes PE les plus courtes sont extraites.

Les analyses RMN ^1H sur les films de PEBD après extraction montrent un signal à $\delta = 9.5$ ppm qui confirmerait la présence d'une fonction aldéhyde en bout de chaîne du PEBD après une réaction de β -scission (Figure 87). Elles montrent aussi l'absence du signal à $\delta = 4.5$ ppm que

nous avons attribué à la présence de "DPAIO-amine" (cf. RMN des extractibles Figures 86b et 86c).

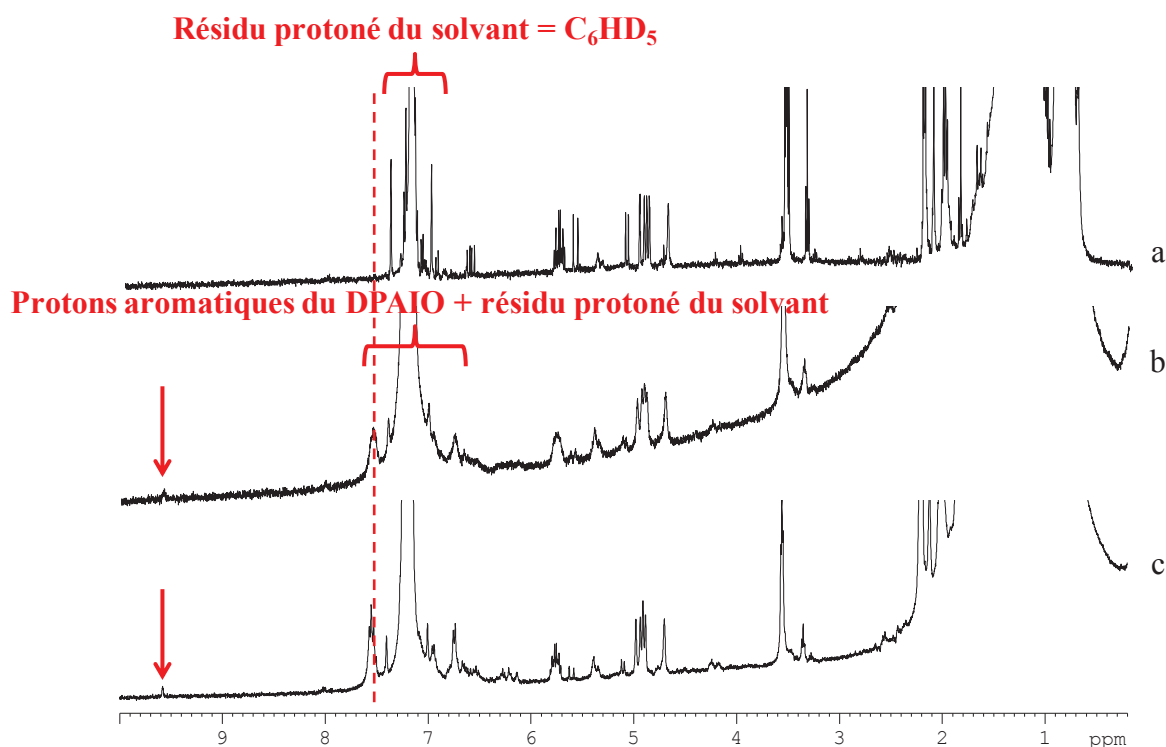


Figure 87: Spectres RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C du PEBD (a) et de nos mélanges PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO portés à $160^\circ\text{C}/1\text{h}$ et de ratio molaire L101/DPAIO=1/1 (b) et 1/2 (c) après extraction au THF-Bibenzyle

La présence des signaux aromatiques du DPAIO à $\delta=6.7\text{-}7.7$ ppm montre qu'une partie du DPAIO est greffé sur le PEBD. Afin de s'en assurer, une dissolution complète, dans le DCB à chaud, d'un film mince déjà extrait au THF-Bibenzyle et correspondant au mélange de ratio molaire L101/DPAIO=1/2 suivie par une reprecipitation dans l'acétone à température ambiante a été effectuée. Une filtration a alors été réalisée puis nous avons analysé par RMN ^1H le polymère filtré et l'extrait sec après évaporation du mélange de solvant (DCB+acétone). Il résulte de ces analyses RMN que la dissolution à chaud dans le DCB suivie par une reprecipitation à température ambiante dans l'acétone n'a pas permis d'extraire d'avantage de DPAIO. En effet, les spectres des polymères après la première extraction au THF-Bibenzyle sur film mince à température ambiante pendant quatre jours suivie ou non par une deuxième extraction à chaud dans le DCB sont identiques (Figure 88).

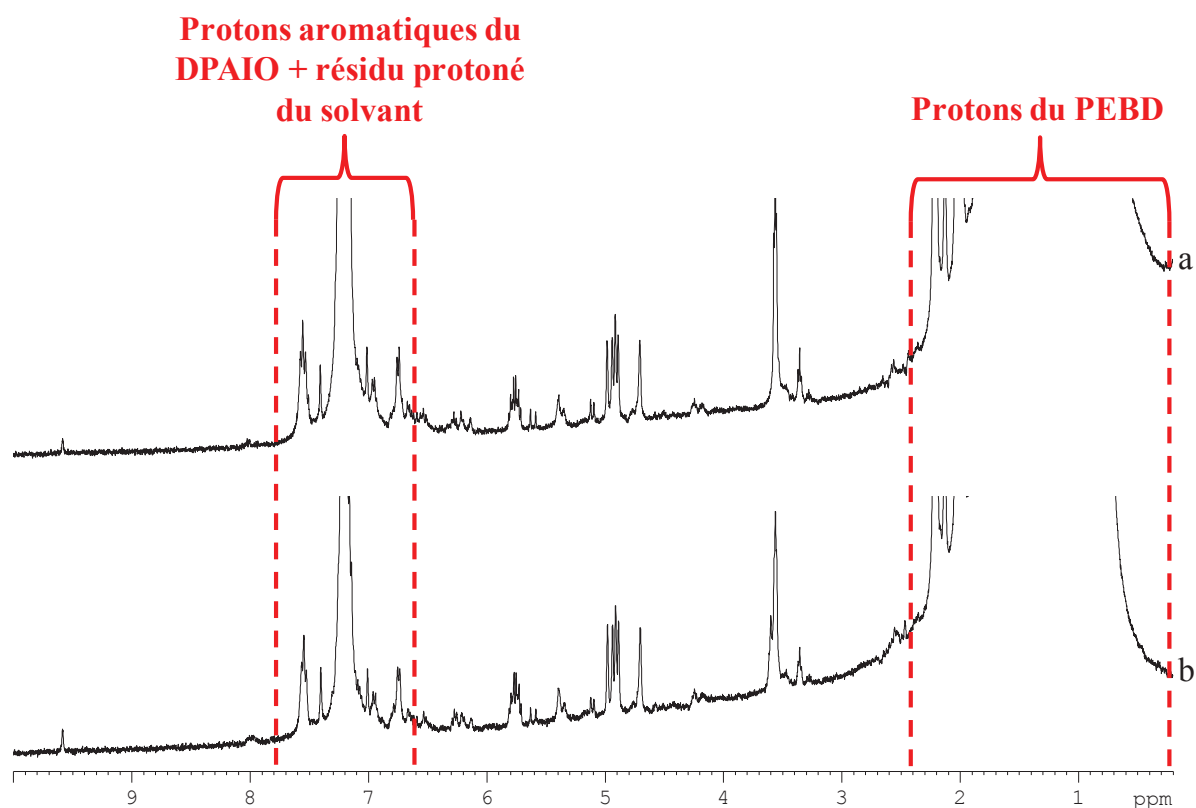


Figure 88: Spectres RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C du mélange PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO de ratio molaire L101/DPAIO=1/2 porté à $160^\circ\text{C}/1\text{h}$ après extraction à température ambiante dans du THF-Bibenzyle pendant 4 jours (a) suivie par une deuxième extraction à chaud dans le DCB et une reprecipitation dans l'acétone à température ambiante (b)

Une autre analyse RMN ^1H a alors été réalisée sur le mélange PEBD+L101(0.8wt%)+DPAIO, de ratio molaire L101/DPAIO=1/2, ayant subi la dissolution complète dans le DCB à chaud et la reprecipitation à température ambiante dans l'acétone afin de déterminer la quantité de DPAIO greffé sur le PEBD. Pour cela, l'analyse a été effectuée avec un tube coaxial de DMSO dans le TCE sans ajouter de benzène afin de ne pas avoir de résidu protoné dans la zone aromatique du spectre (Figure 89).

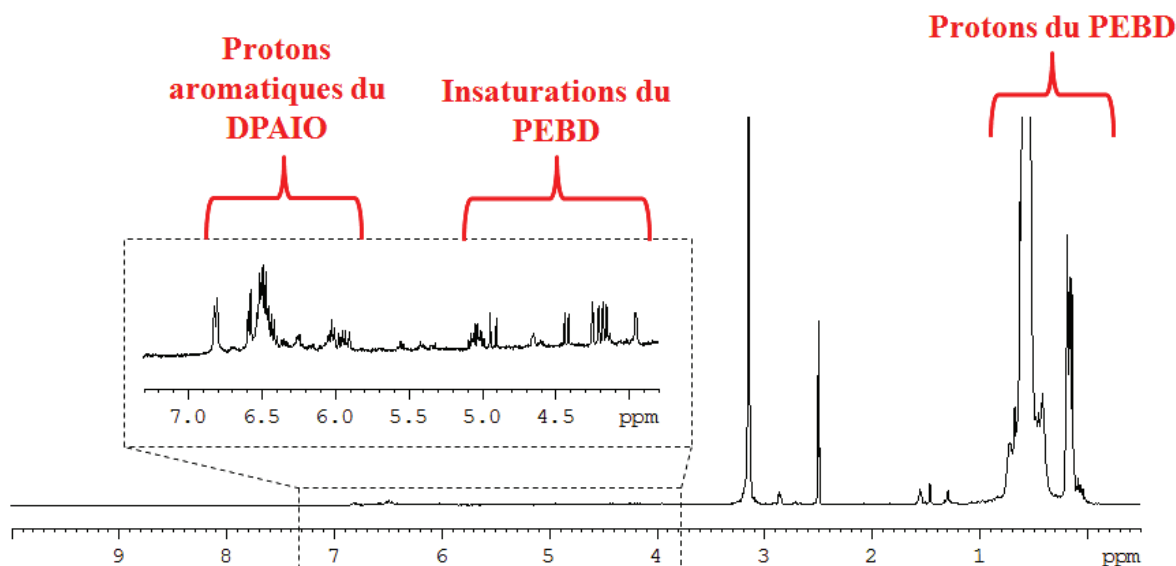


Figure 89: Spectre RMN ^1H à 90°C avec un tube coaxial de DMSO dans du TCE du mélange PEBD(5g) + L101(0.8wt%) + DPAIO de ratio molaire L101/DPAIO=1/2 porté à 160°C/1h après extraction à température ambiante dans du THF-Bi pendant 4 jours suivie par une deuxième extraction à chaud dans le DCB et une réprécipitation dans l'acétone à température ambiante

Les intégrations des pics relatifs au DPAIO ($\delta=6-7$ ppm) et aux groupements CH_2 et CH_3 du PEBD ($\delta=0.1-1.2$ ppm) révèlent alors un greffage d'environ 0.4wt% de DPAIO dans un mélange qui en contenait initialement environ 2.1wt%.

L'absence de signal à $\delta=3.8$ ppm (signal présent dans le spectre du DPAIO-isopropyle, Figure 82b) nous amène néanmoins à nous demander sous quelle forme est greffé le DPAIO sur le PEBD.

Comme nous estimons que le processus passe par une première étape de greffage, suivie d'une deuxième étape de rupture de la liaison alcoxyamine formée, nous pouvons essayer de séparer les deux étapes l'une de l'autre en jouant sur la température. Nous avons décidé de travailler à la température la plus basse possible compatible avec le procédé (c'est-à-dire que le PEBD soit fondu) à savoir $T=120^\circ\text{C}$. Le choix de cette température impose de changer de peroxyde afin que son temps de demi-vie reste raisonnable (celui du L101 serait supérieur à 10 heures) et nous avons donc choisi le DCP. A cette température, son temps de demi-vie de l'ordre de 7 heures. Nous avons travaillé avec le ratio molaire DCP/DPAIO=1/2. En tenant compte du temps de demi-vie et du fait que le DCP ne comporte qu'une seule liaison peroxydique O-O contre deux en ce qui concerne le L101, nous avons décidé d'utiliser une stoechiométrie correspondant à une quantité molaire quatre fois supérieure pour le DCP

comparée à celle du L101. En conclusion, nous avons réalisé un mélange PEBD + DCP (3wt%) + DPAIO avec un ratio molaire DCP/DPAIO=1/2 à 120°C pendant 7 h.

Comme attendu, le DPAIO a bloqué la réaction de réticulation du PEBD (G' et G'' se croisent lors d'un balayage en fréquence à 160°C sous azote). Une analyse GC-MS des extractibles sur film mince pendant quatre jours a révélé que nous avons extrait plus de 90% du DPAIO. De plus, comme dans le cas du mélange PEBD+L101+DPAIO réalisé à 160°C, nous avons observé des pics qui peuvent être attribués à des produits de réaction entre le DPAIO et les produits de décomposition du peroxyde (DPAIO-CH₃). Enfin; l'analyse RMN ¹H du polymère après extraction a montré la présence de signaux aromatiques du DPAIO ce qui suggère qu'une partie des radicaux nitroxyle est greffée sur le PEBD comme dans le cas d'un mélange PEBD+L101+DPAIO réalisé à 160°C/1h. Cependant, l'absence de signal dans la zone de $\delta=3.8$ ppm, qui serait l'indication d'une présence de DPAIO greffé sur le PEBD, ne nous apporte pas de réponse quant à savoir sous quelle forme est greffé le DPAIO.

A ce stade de notre étude, nous pouvons estimer que :

- Le DPAIO joue le même rôle de piège à radical que le TEMPO
- Contrairement au TEMPO, ce composé ne marque pas de tendance à l'évaporation au cours de la réaction
- Contrairement au TEMPO, des réactions parasites avec le peroxyde ont été mises en évidence
- L'évolution de l'alcoxyamine formée est compatible avec la rupture de la liaison entre les atomes d'azote et d'oxygène suivie, en l'absence de monomère, par la β -scission de la chaîne de polyoléfine et la formation d'une fonction aldéhyde terminale. Il est à noter que cette évolution ne conduit pas à la formation d'un nœud de réticulation puisque le macroradical issu de cette évolution (en plus de la macrolaldéhyde) est un radical terminal. Lors de la rupture de l'alcoxyamine, le radical aminyle formé pourrait servir lui-même d'abstracteur d'atome d'hydrogène secondaire ce qui conduirait à la formation de l'amine correspondante. Malheureusement, celle-ci n'a pas pu être mise en évidence par GC-MS dans les extractibles car elle se forme au cours de l'analyse du DPAIO pur par interaction avec l'injecteur et/ou la colonne. Cependant, sa présence dans le polymère non lavé est compatible avec le fait que le spectre de celui-ci contient un signal à $\delta=4.5$ ppm identique à celui de l'amine, qui disparaît après lavage.

Une question reste non résolue :

- Quelle est la nature chimique des espèces formées au cours de la réaction responsables de la présence d'atomes d'hydrogène aromatiques, semblables à ceux du DPAIO, sur le PEBD après extraction

Ne parvenant pas résoudre toutes les questions relatives au greffage du DPAIO sur le PEBD à 160°C, nous avons cependant décidé d'étudier le greffage d'AM sur le PEBD en présence de L101 et de DPAIO, par défaut d'une manière identique à celle utilisée dans le cas du radical nitroxyle TEMPO.

II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en présence de DPAIO et de L101 comme abstracteur d'atomes d'hydrogène

Un mélange PEBD(5g) + L101(46 μ L=0.8wt%) + DPAIO(0.052g) + AM(0.027g) correspondant à un ratio molaire L101/DPAIO=1/1 et DPAIO/AM=1/2 a été réalisé en mini-extrudeuse à 160°C pendant 60 minutes afin d'étudier le greffage de l'AM sur le PEBD. L'AM a été ajouté dans l'extrudeuse en même temps que le DPAIO dans le PEBD fondu à T=110°C, puis le mélange a été homogénéisé pendant 20 minutes avant la montée en température à 160°C (10°C/min). Nous avons choisi un ratio molaire L101/DPAIO=1/1 car nous avons mis en évidence que le PEBD ne réticule pas dans ce cas.

II.1. Analyse rhéologique

Le mélange a été caractérisé par un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s à 160°C sous azote (Figure 90).

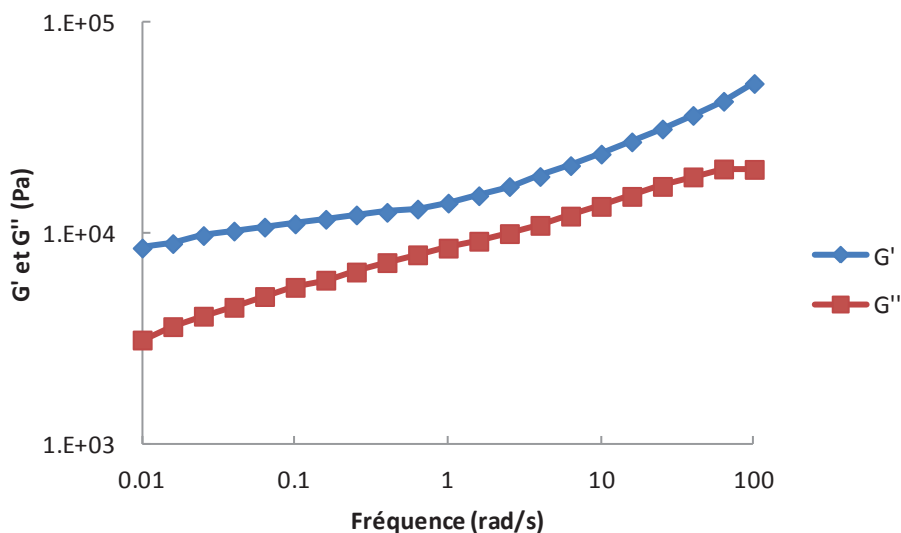


Figure 90: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD(5g)+L101(46 μ L=0.8wt%)+DPAIO(0.052g)+AM(0.027g) (ratio molaire L101/DPAIO=1/1 et DPAIO/AM=1/2) réalisé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Les modules G' et G'' ne se croisent pas (Figure 90) ce qui indique que le PEBD a réticulé. L'ajout d'AM (0.5 wt%) dans un mélange qui ne réticulait pas favorise donc la réaction de réticulation du PEBD ce qui est en accord avec la littérature. En effet, la fonctionnalisation du PEBD avec de l'AM s'accompagne généralement d'une ramification voire d'une réticulation du PEBD, mis en évidence par une augmentation du degré de réticulation et/ou par une augmentation de la quantité de gel formée au cours de la réaction de greffage^[4-6].

Un mélange réalisé d'une manière identique mais contenant davantage de DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO=1/4), dans le but de piéger plus de radicaux et ainsi de limiter les réactions de ramification, a été étudié d'un point de vue rhéologique (Figure 91).

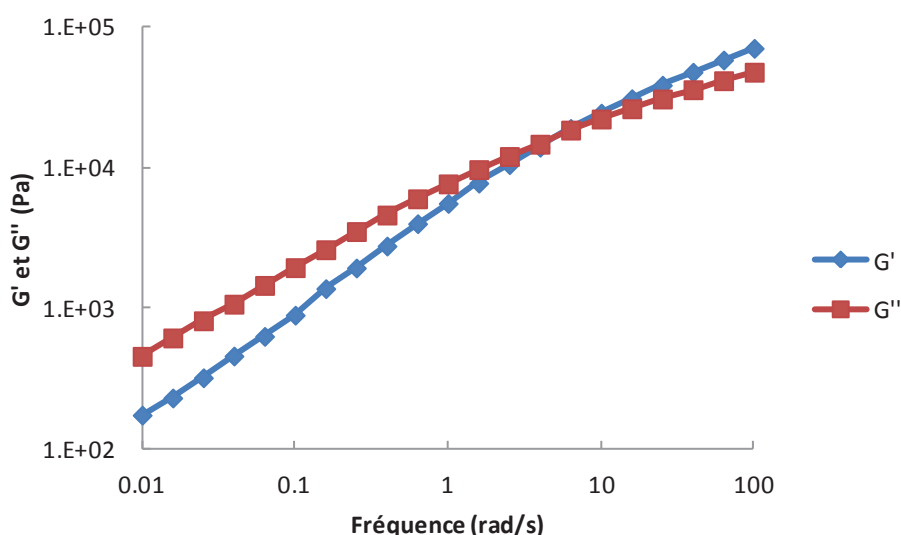


Figure 91: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD(5g)+L101(46µL=0.8wt%)+DPAIO(0.2066g)+AM(0.1081g) (ratio molaire L101/DPAIO=1/4 et DPAIO/AM=1/2) réalisé à 160°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Dans ce cas G' et G'' se croisent (Figure 91) ce qui indique que le PEBD n'a pas réticulé et donc qu'il y a assez de radicaux nitroxyle DPAIO afin de limiter les réactions de ramification et ainsi bloquer la réaction de réticulation du PEBD.

II.2. Analyse qualitative et quantitative par IR

Une analyse de spectroscopie IR sur le film mince d'un mélange contenant de l'AM, après étuvage sous vide à 120°C pendant 17 heures, permet de déterminer un taux de greffage

éventuel de l'AM si la bande à $\nu \approx 1790 \text{ cm}^{-1}$ est présente. Un tel étuvage sous vide permet en effet d'évaporer l'AM non greffé présent dans le polymère ce que nous avons vérifié sur un blanc PEBD + AM(5wt%) réalisé en mélangeur Rheomix 600 à plus basse température (110°C pendant 20 minutes) afin de limiter l'évaporation éventuelle d'AM (Figure 92).

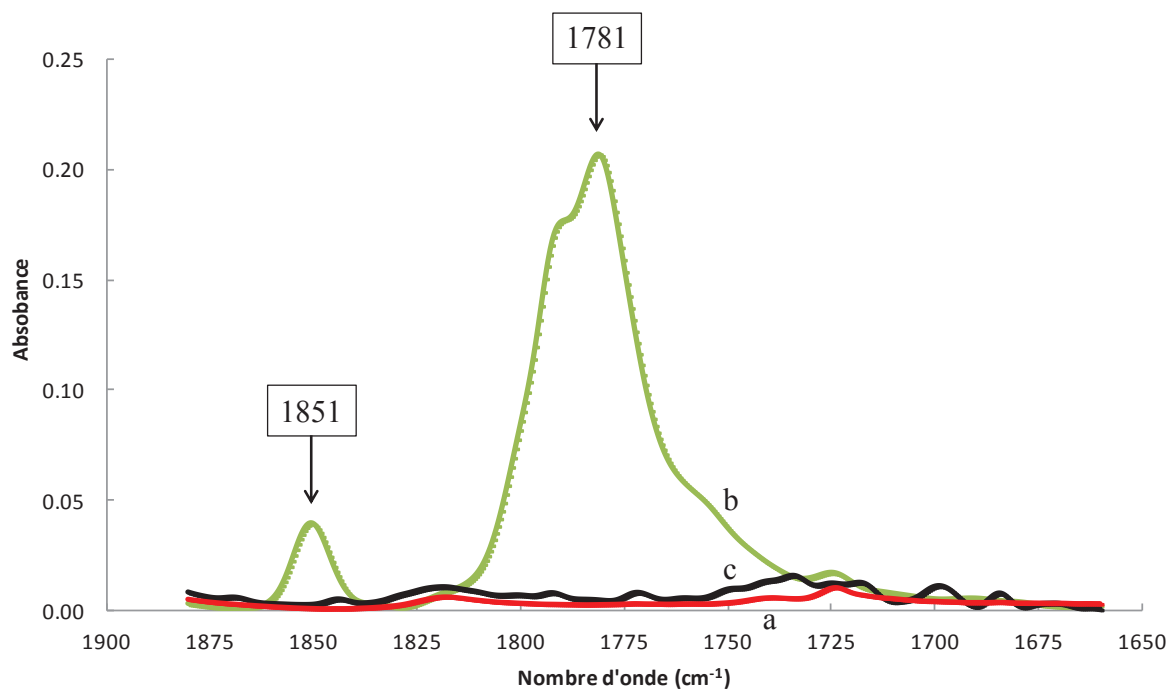


Figure 92: Spectres IR du PEBD (a) et du mélange PEBD(50g)+AM(5wt%=2.5g) réalisé à 110°C avant (b) et après étuvage sous vide à 120°C pendant 17h (c)

Après étuvage sous vide du film mince à 120°C pendant 17 heures, la Figure 92 montre la disparition des bandes d'absorption à $\nu = 1781$ et 1851 cm^{-1} , caractéristiques de l'AM.

Le mélange PEBD(5g) + L101($46\mu\text{L} = 0.8\text{wt}\%$) + DPAIO(0.2066g) + AM(0.1081g) de ratio molaire L101/DPAIO=1/4 et DPAIO/AM=1/2, réalisé à 160°C en mini-extrudeuse et mis sous forme de film mince sous presse, a subi le même traitement en étuve sous vide à 120°C pendant 17 heures afin de déterminer un taux de greffage éventuel d'AM sur le PEBD (Figure 93).

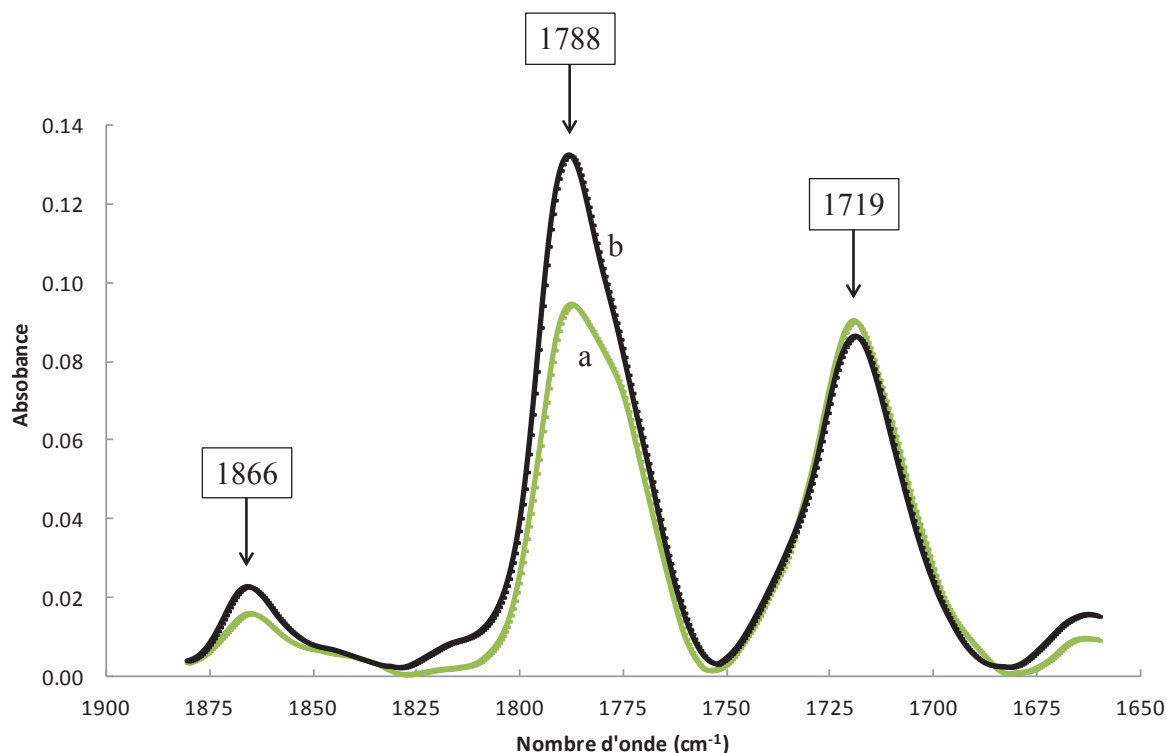


Figure 93: Spectres IR du mélange PEBD(5g)+L101(46µL=0.8wt%)+DPAIO(0.2066g)+AM(0.1081g) avant (a) et après étuvage sous vide à 120°C pendant 17h (b)

La Figure 93b met en évidence, qu'après étuvage sous vide, la bande d'absorption à $\nu = 1719 \text{ cm}^{-1}$ diminue légèrement tandis que les bandes à $\nu = 1788$ et 1866 cm^{-1} augmentent. Cette tendance semble indiquer que le polymère contenait de l'AM greffé sous sa forme acide et que celui-ci s'est reconverti en forme anhydre lors de l'étuvage sous vide à 120°C ce qui est en accord avec la littérature^[7].

L'utilisation de la droite d'étalonnage, présentée dans le chapitre précédent, sur le spectre de notre mélange PEBD(5g) + L101(46µL=0.8wt%) + DPAIO(0.2066g) + AM(0.1081g) après étuvage permet de déterminer un taux de greffage en AM d'environ 0.34 wt%. Ce résultat suggère donc qu'une partie de l'AM est éliminée via des réactions secondaires comme par exemple une réaction entre le peroxyde et l'AM et/ou un phénomène d'évaporation à haute température ce que nous avons déjà observé dans le chapitre précédent lors du greffage de l'AM sur le PEBD en présence de TEMPO et de L101.

CONCLUSION

A partir des faits expérimentaux que nous venons d'exposer lors de la réalisation de mélanges PEBD/DPAIO/AM/Peroxydes, nous avons mis en évidence différents chemins réactionnels radicalaires.

Lors de la décomposition du peroxyde, celui-ci réagit partiellement avec le DPAIO. Le reste du peroxyde conduit à la formation de macroradicaux PE^\bullet qui sont efficacement piégés par le DPAIO restant. Ce schéma réactionnel est donc très semblable à celui du chapitre précédent lors de l'utilisation de TEMPO. Mais, contrairement au TEMPO, la macroalcoxyamine à base de DPAIO est instable thermiquement. Cette macroalcoxyamine se dissocie par clivage thermique de la liaison entre les atomes d'azote et d'oxygène conduisant à la formation d'un radical alcoyle sur le PEBD et d'un radical aminyle. En l'absence de monomère à greffer, le radical alcoyle évolue spontanément par β -scission (plutôt par exemple que par abstraction d'atome d'hydrogène) pour donner lieu à la formation d'un polymère portant une fonction aldéhyde terminale et d'un macroradical terminal ne pouvant pas donner lieu à la formation d'un nœud de réticulation (mais à une ramification). Le radical aminyle formé évolue ensuite par abstraction d'atome d'hydrogène pour former une amine qui est totalement extraite du polymère.

Quand on ajoute un monomère tel que l'anhydride maléique au milieu réactionnel, ce schéma n'est pas fondamentalement modifié. Nous avons d'ailleurs vérifié ce point par une analyse RMN 1H du PE modifié en présence d'AM. La réaction de β -scission est tellement rapide que, comme en l'absence d'AM, la RMN 1H ne détecte pas d'atome d'hydrogène à $\delta=3.8$ ppm qui serait porté par le carbone sur lequel serait greffé l'AM à travers un motif éther.

Dans tous les cas (avec ou sans AM), le polymère présente des signaux RMN compatibles avec la présence sur la chaîne macromoléculaire de groupes aromatiques issus du DPAIO, même s'il n'est pas possible d'en préciser la structure chimique ni le mode de greffage. Le fait que ces groupes soient liés de manière irréversible laisse penser que leur mode de greffage ne passe pas par la formation d'une alcoxyamine.

Ce que ce chapitre montre de manière indirecte, c'est la possibilité qu'offre un radical aminyle pour effectuer une réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène sur le PE. Il apparaît ainsi qu'une alcoxyamine peut jouer le rôle d'abstracteur d'atomes d'hydrogène. Il nous est donc apparu intéressant d'étudier la possibilité de remplacer le peroxyde lui-même par un tel composé. Evidemment, un tel radical aminyle est totalement instable et doit donc être généré au cours de la réaction (tout comme un radical alcoyle généré par un peroxyde). Nous nous sommes donc intéressés à une alcoxyamine susceptible de présenter ce type de comportement, ce qui fait l'objet du chapitre V.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. First Effective Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3108-3114.
- [2] Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Guillaneuf, Y.; Morozov, S. V.; Bagryanskaya, E. G. Hydrogen-Transfer Reaction in Nitroxide Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate: 2,2-Diphenyl-3-Phenylimino-2,3-Dihydroindol-1-Yloxyl Nitroxide (DPAIO) Vs. TEMPO. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 6828-6842.
- [3] Gigmes, D.; Gaudel-Siri, A.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P.; Astolfi, P.; Greci, L.; Rizzoli, C. Alkoxyamines of Stable Aromatic Nitroxides: N-O Vs. C-O Bond Homolysis. *Helvetica Chimica Acta* **2006**, *89*, 2312-2326.
- [4] Sheshkali, H. R. Z.; Assempour, H.; Nazockdast, H. Parameters Affecting the Grafting Reaction and Side Reactions Involved in the Free-Radical Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto High-Density Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 1869-1881.
- [5] Moad, G. The Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion. *Progress in Polymer Science* **1999**, *24*, 81-142.
- [6] Passaglia, E.; Coiai, S.; Augier, S. Control of Macromolecular Architecture During the Reactive Functionalization in the Melt of Olefin Polymers. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 911-947.
- [7] Moghaddam, L.; Rintoul, L.; Halley, P.; George, G.; Fredericks, P. In-Situ Monitoring by Fibre-Optic NIR Spectroscopy and Rheometry of Maleic Anhydride Grafting to Polypropylene in a Laboratory Scale Reactive Extruder. *Polymer Testing* **2012**, *31*, 155-163.

CHAPITRE V:
Greffage radicalaire de l'AM sur le
PEBD en présence d'Acyl-PINO

INTRODUCTION.....	153
I. Etude de l'abstraction d'atome d'hydrogène de l'Acyl-PINO sur le PEBD.....	155
I.1. Etude du mélange PEBD + Acyl-PINO.....	155
I.2. Influence de l'addition de TEMPO dans le mélange PEBD + Acyl-PINO.....	165
II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en mini-extrudeuse en présence d'Acyl-PINO ..	171
II.1. Influence de la concentration en Acyl-PINO sur le taux d'AM greffé.....	171
II.2. Influence du temps de séjour à 190°C sur le taux d'AM greffé.....	175
II.3. Influence de la température sur le taux d'AM greffé pour un temps de séjour d'une heure.....	178
II.4. Influence de la température sur le taux d'AM greffé pour un temps de séjour de 7.5 minutes.....	181
II.5. Analyse GC-MS des extractibles.....	186
II.6. Etude du greffage d'AM sur le PEBD en présence d'autres alcoxyamines.....	190
II.6.1. Lauryl-PINO.....	190
II.6.2. Irgatec CR76.....	195
CONCLUSION	197
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	199

INTRODUCTION

Comme discuté dans le chapitre IV, les observations expérimentales sont compatibles avec l'abstraction d'atome d'hydrogène par un radical aminyle dans le cas de l'utilisation du DPAIO. Ce résultat expérimental est conforté par la comparaison des énergies de dissociation des liaisons R-H.

En effet, celle-ci est de l'ordre de $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la liaison C-H d'un méthylène et n'est que de 95 kcal.mol^{-1} pour l'amine formée à partir d'un radical aminyle issu du TEMPO (donc de la tétraméthyl-1,1,4,4-pipéridine). Cette observation explique pourquoi les alcoxyamines de TEMPO ne sont pas abstrakteurs d'atomes d'hydrogène et pourquoi la rupture de la liaison alcoxyamine s'effectue préférentiellement entre les atomes de carbone et d'oxygène (sauf dans quelques cas particuliers). Par contre, l'énergie de dissociation de la liaison N-H peut dépasser $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour certaines amines, et notamment la phthalimide¹(Figure 94).

Le but de ce chapitre est donc d'évaluer dans un premier temps la faculté d'abstraction d'atome d'hydrogène sur le PEBD de ce type de composé. Nous avons choisi d'étudier l'Acyl-PINO. L'idée est donc de substituer le peroxyde L101 par de l'Acyl-PINO lors du greffage d'AM sur le PEBD. En effet, comme dans le cas du peroxyde, la première étape du mécanisme envisagé est la décomposition thermique de l'alcoxyamine Acyl-PINO qui crée des radicaux capables, dans une deuxième étape, de réaliser des réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène sur la chaîne de PEBD (Figure 94).

¹Ces différentes valeurs nous ont été communiquées par notre partenaire marseillais qui a lui-même effectué de nombreux calculs à l'aide de différentes méthodes et notamment G3MP2RAD & UBMK.

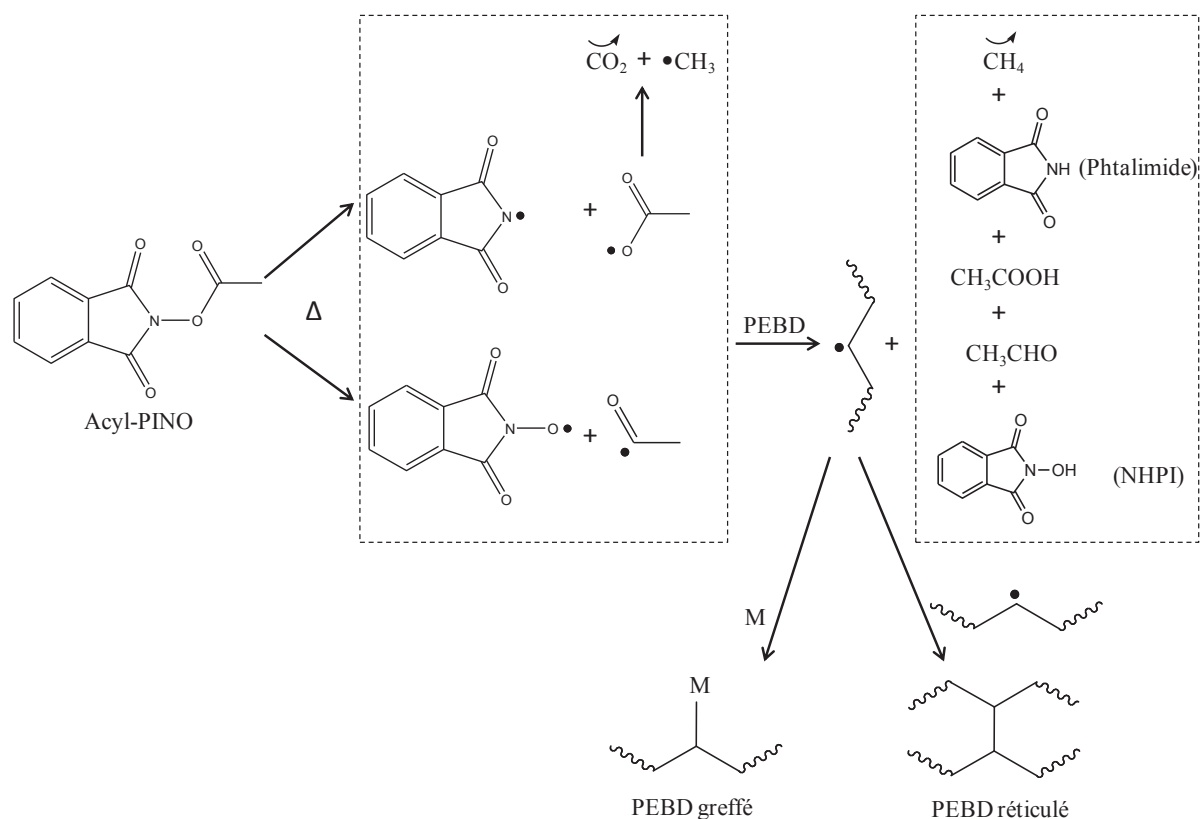


Figure 94: Mécanisme supposé de décomposition thermique de l'Acyl-PINO en présence de PEBD

NHPI = N-hydroxyphthalimide

Une fois formés, les macroradicaux alkyle issus du PEBD, sont susceptibles de réagir avec un monomère (M) tel que l'AM et/ou de donner lieu à des réactions de couplage (Figure 94). Plus généralement, le challenge est de parvenir à greffer de l'AM sur le PEBD en modifiant le moins possible ses propriétés rhéologiques (en tout cas moins que lors de l'utilisation d'un peroxyde comme abstracteur d'atome d'hydrogène).

I. Etude de l'abstraction d'atome d'hydrogène de l'Acyl-PINO sur le PEBD

L'objectif de cette première partie est d'étudier la faculté d'abstraction d'atome d'hydrogène de l'Acyl-PINO sur le PEBD à haute température. Pour cela, nous nous sommes d'abord intéressés à des mélanges PEBD + Acyl-PINO.

I.1. Etude du mélange PEBD + Acyl-PINO

Nous avons tout d'abord réalisé une ATG sous air de l'Acyl-PINO afin d'avoir une idée de la température à partir de laquelle il se décompose (Figure 95).

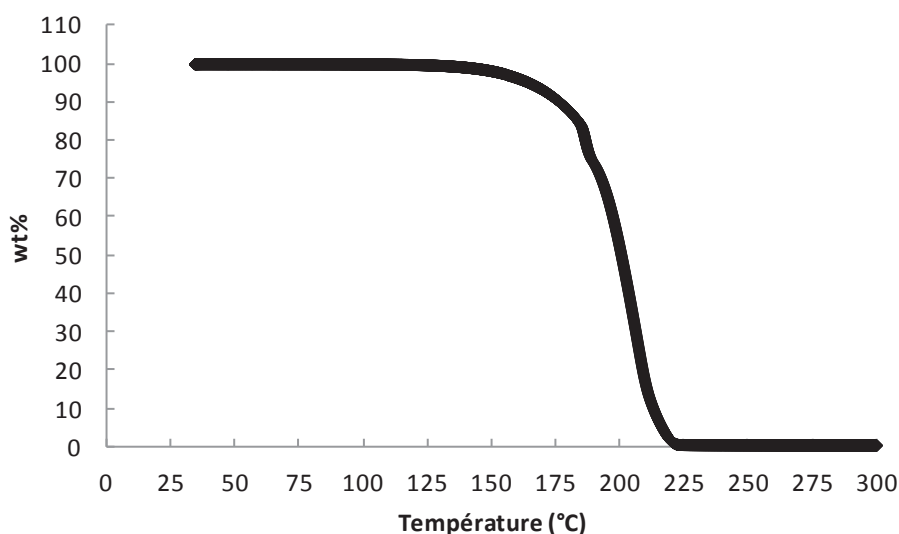


Figure 95: Thermogramme de l'Acyl-PINO sous air (vitesse de chauffe=5°C/min)

La Figure 95 montre que l'Acyl-PINO peut être considéré comme stable jusqu'à 130°C et commence à se décomposer notablement à une température supérieure à 150 °C et qu'il est totalement consommé à $T \approx 225^\circ\text{C}$. Nous avons donc décidé de nous placer dans un premier temps à une température de 190°C pour réaliser nos mélanges en mini-extrudeuse.

Nous avons tout d'abord réalisé un mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) en mini-extrudeuse comportant un pré-mélange des réactifs à 110°C pendant 20 minutes suivi par une montée en

température à 190°C (10°C/min) et un palier d'une heure avant l'extrusion. Nous avons alors analysé les propriétés rhéologiques de ce mélange par un balayage en fréquence au rhéomètre à 160°C sous azote en géométrie plan-plan afin de les comparer à celles du PEBD ayant subi le même traitement en mini-extrudeuse (Figures 96 et 97 respectivement).

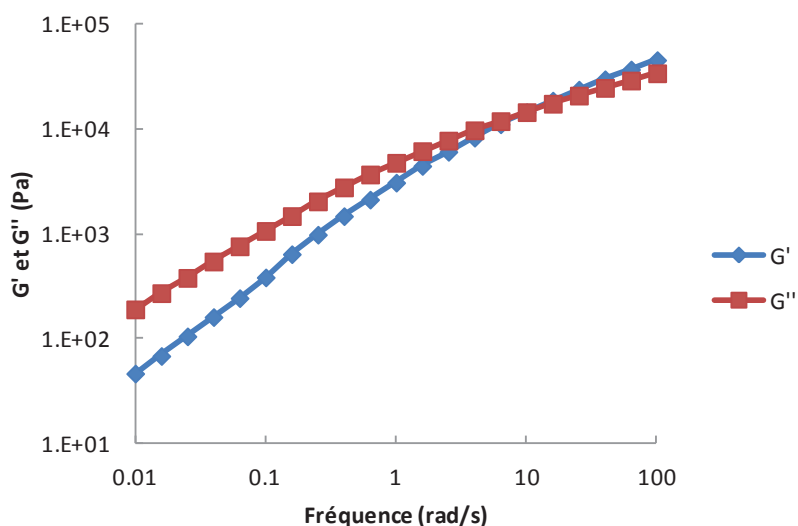


Figure 96: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+Acyl-PINO(1 wt%) porté à 190°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

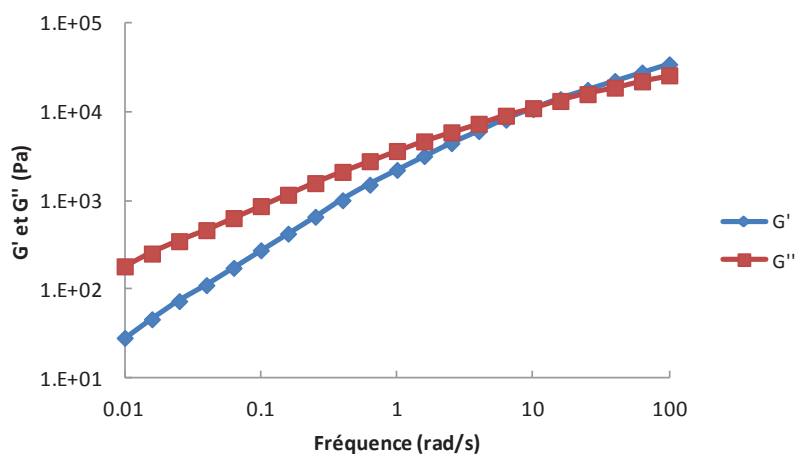


Figure 97: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un PEBD porté à 190°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Nous n'observons pas sur les Figures 96 et 97 d'influence notable de la présence d'Acyl-PINO sur les propriétés rhéologiques d'un PEBD chauffé à 190°C pendant une heure en mini-extrudeuse.

Une analyse GC-MS a été réalisée sur les extractibles du mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) porté à 190°C, après quatre jours d'extraction sur film mince dans du THF en présence de 0.05 wt% de Bibenzyle (qui sert de référence d'étalonnage) à température ambiante (Figure 98).

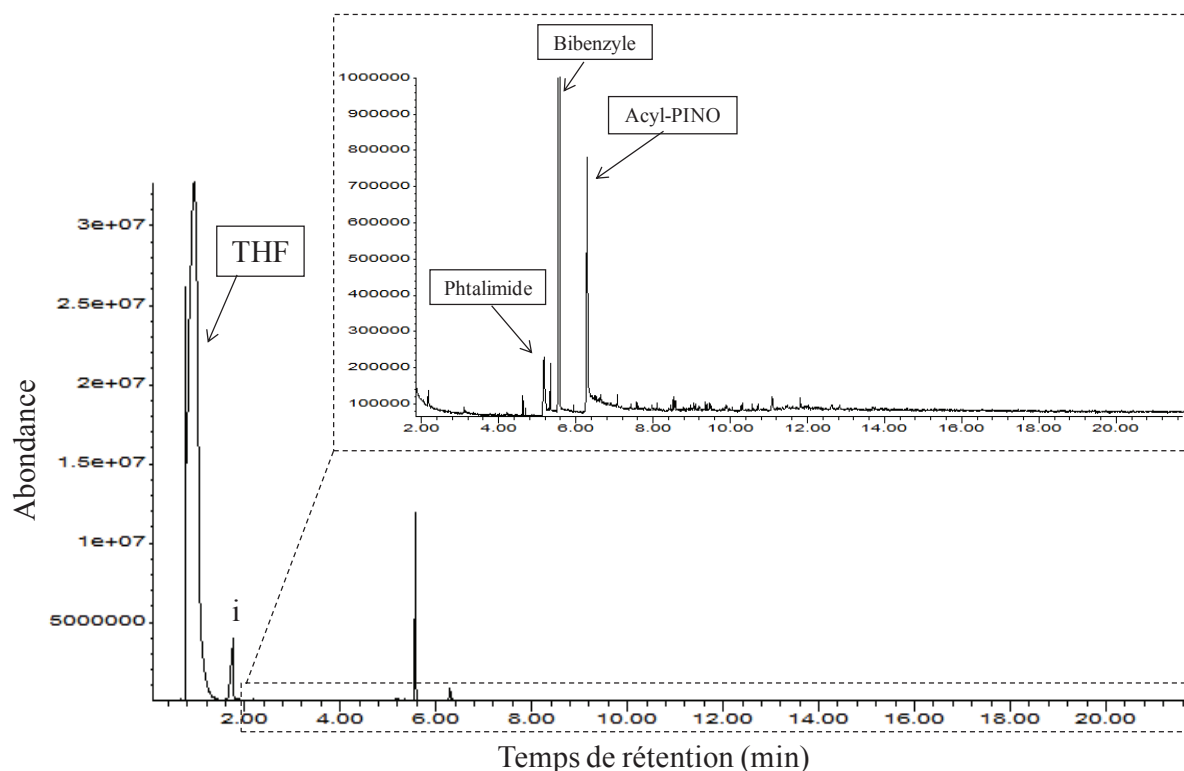
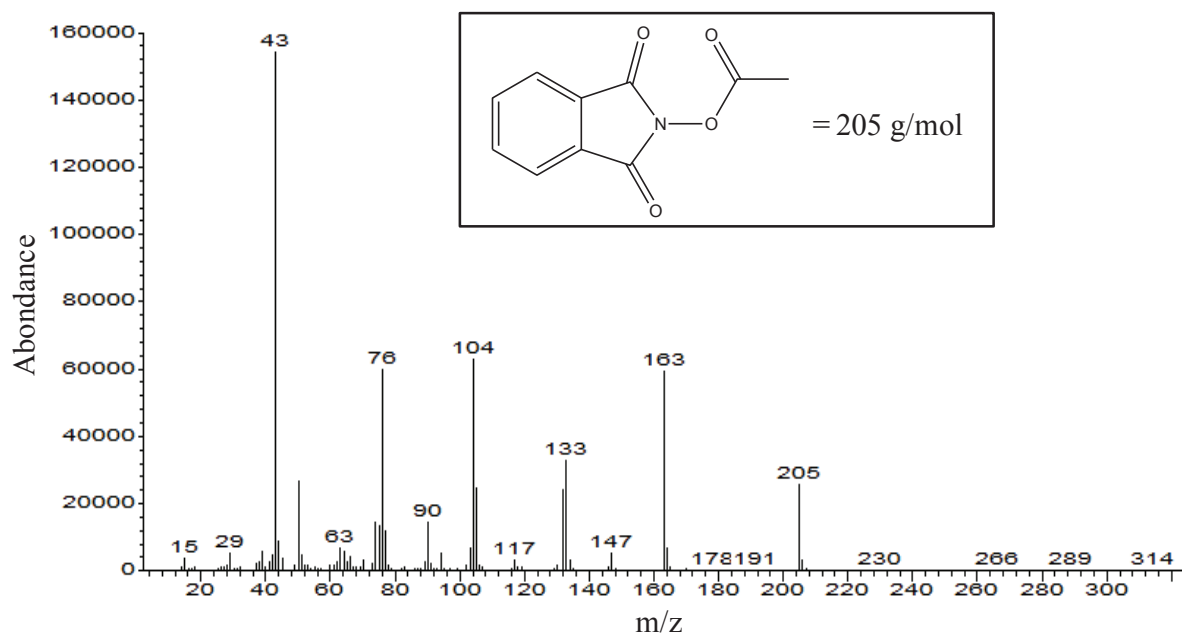
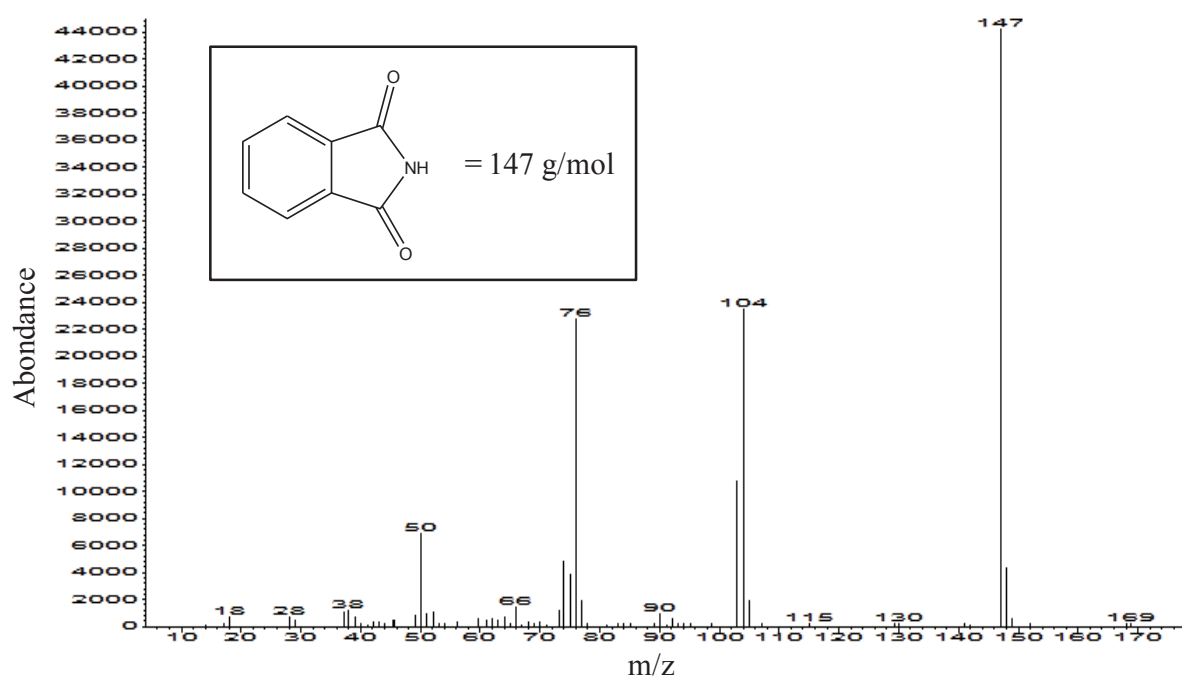


Figure 98: Chromatogramme des extractibles du mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) porté à 190°C pendant une heure en mini-extrudeuse
i=impureté du solvant

Les pics de l'Acyl-PINO et de la phtalimide ont pu être identifiés grâce aux spectres de masse correspondants (Figures 99 et 100 respectivement). Les autres pics sont des alcanes extraits du polymère (sans doute les chaînes les plus courtes du PEBD) ou des impuretés issues du solvant et de la colonne.

Figure 99: Spectre de masse du pic localisé à $t \approx 6.4$ min (Figure 98)Figure 100: Spectre de masse du pic localisé à $t \approx 5.2$ min (Figure 98)

La présence de la phthalimide dans les extractibles semble donc indiquer qu'une partie de l'Acyl-PINO se décompose suivant une rupture de la liaison N-OC et l'abstraction d'atome d'hydrogène sur le PE par le radical aminyle produit ensuite la phthalimide (Figure 94).

Dans le but d'avoir une idée des quantités d'Acyl-PINO et de phthalimide extraites de nos mélanges, des droites d'étalonnage ont été réalisées à partir de l'analyse GC-MS. Les Figures

101 et 102 représentent respectivement l'évolution de l'aire du pic correspondant à l'Acyl-PINO et à la phtalimide en fonction de la concentration de ceux-ci dans une solution de THF-Bibenzyle. Le solvant a été injecté systématiquement avant chaque analyse afin de pouvoir corriger les aires des pics de l'Acyl-PINO et de la phtalimide avec l'aire du pic du Bibenzyle contenu dans le chromatogramme du solvant.

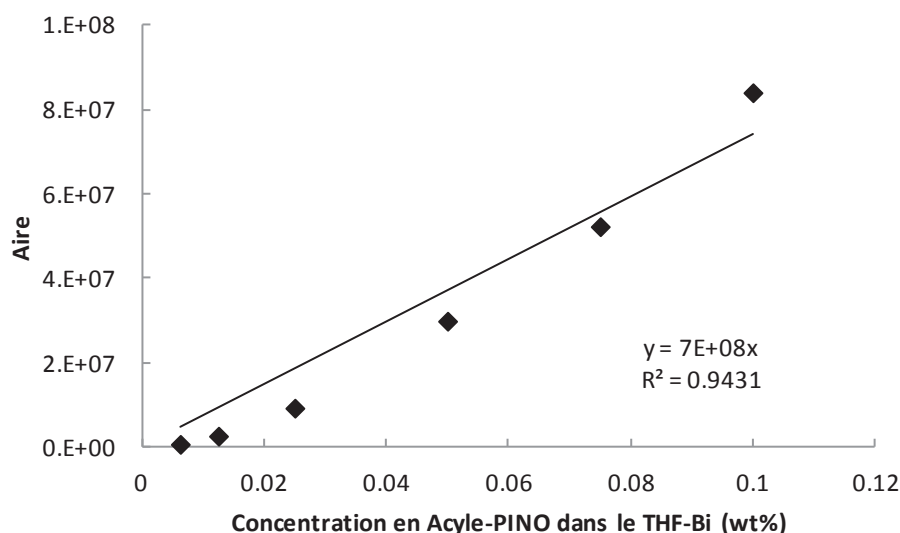


Figure 101: Courbe d'étalonnage de l'aire du pic de l'Acyl-PINO en fonction de sa concentration dans différentes solutions de THF-Bibenzyle

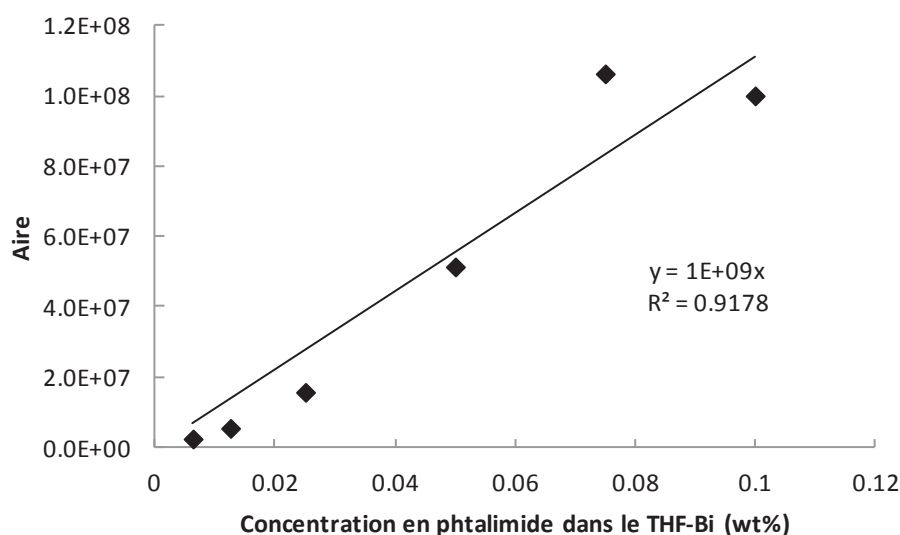


Figure 102: Courbe d'étalonnage de l'aire du pic de la phtalimide en fonction de sa concentration dans différentes solutions de THF-Bibenzyle

Ces droites d'étalonnage ont permis de mettre en évidence une extraction d'environ 20 wt% de l'Acyl-PINO contenu dans le film mince ainsi que la formation d'environ 0.027 wt% de phtalimide pour 1 g du mélange.

Il a été vérifié préalablement que le protocole d'extraction permet d'extraire la totalité de l'Acyl-PINO contenu dans un mélange PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) réalisé à basse température (110°C) pendant 20 minutes.

L'extraction de 20 wt% d'Acyl-PINO dans le mélange porté à 190°C montre que celui-ci ne s'est pas totalement décomposé et n'a donc pas totalement réagi au bout d'une heure à 190°C. De plus, dans l'hypothèse où tout l'Acyl-PINO qui a réagi se transformerait en phtalimide, la concentration théorique en phtalimide devrait être d'environ 0.574 wt%. La quantité trouvée dans le solvant d'extraction ne correspond donc qu'à environ 5% de la quantité de phtalimide attendue.

Ce résultat peut alors susciter différentes hypothèses:

- la rupture de la liaison N-OC entre les atomes d'azote et d'oxygène conduisant à la formation de la phtalimide n'est pas le mécanisme prédominant de décomposition de l'Acyl-PINO
- l'extraction dans du THF à température ambiante n'est pas assez efficace pour extraire la phtalimide
- la phtalimide n'est pas stable à 190°C et une partie de celle-ci est éliminée lors du mélange à haute température en mini-extrudeuse et/ou au cours de l'analyse GC-MS (température d'injection de 220°C)

Des spectres IR sur film mince du mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) porté à 190°C avant et après extraction ont été réalisés afin de les comparer à celui d'un film de PEBD ayant subi le même traitement en mini-extrudeuse (190°C/1h) (Figure 103).

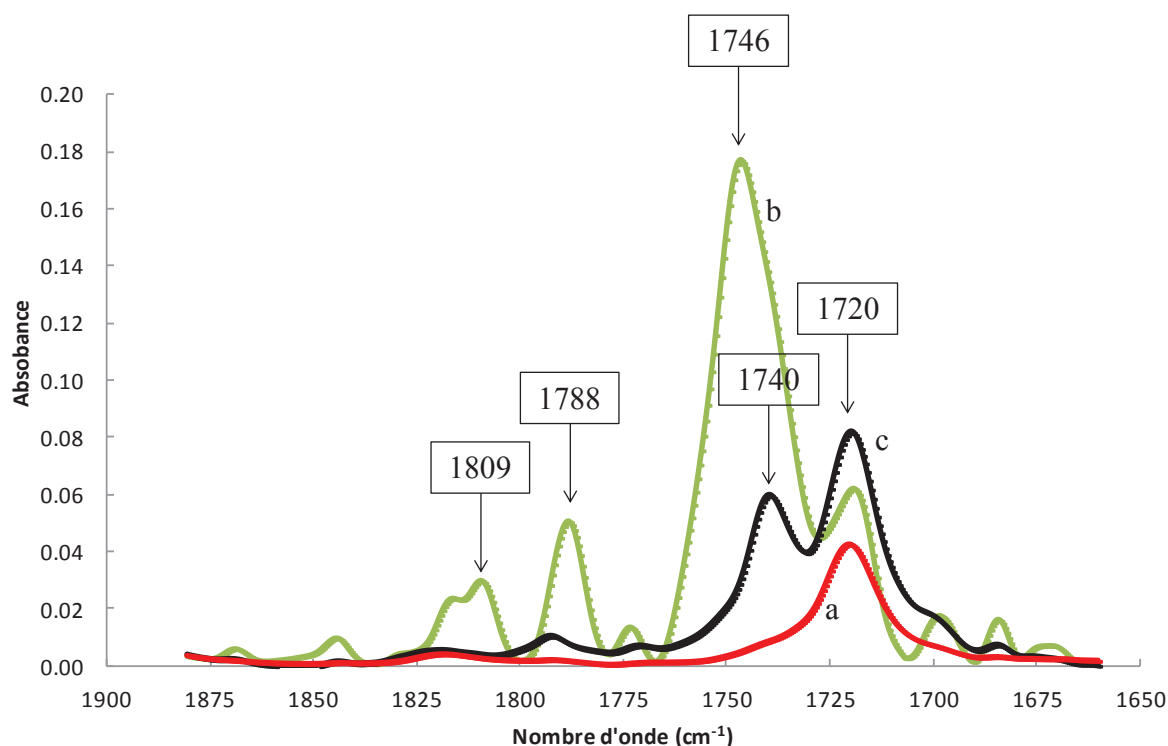


Figure 103: Spectres IR (a) du PEBD chauffé à 190°C pendant 1h en mini-extrudeuse et du mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(1wt%=0.0508g)-110-190°C/1h (b) avant et (c) après extraction au THF

La Figure 103b montre la présence de bandes d'absorption localisées à $\nu=1746$, 1788 et 1809 cm^{-1} caractéristiques de la présence dans le milieu réactionnel d'Acyl-PINO.

De plus, la bande d'absorption localisée à $\nu=1720$ cm^{-1} présente dans les Figures 103a, 103b et 103c peut s'expliquer par un phénomène d'oxydation du PEBD à 190°C.

L'étude IR du mélange extrait montre la présence de bandes d'absorption localisées à $\nu=1740$ et 1788 cm^{-1} qui laissent supposer le greffage d'une partie de l'Acyl-PINO sur le PEBD (Figure 103c). En effet, lorsque des spectres IR ont été réalisés avant et après extraction sur un mélange PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) réalisé à plus basse température (110°C) pendant 20 minutes, dans le but de limiter le greffage de l'Acyl-PINO sur le PEBD, il y a une disparition des signaux caractéristiques de l'Acyl-PINO à $\nu=1747$, 1788 et 1809 cm^{-1} (Figure 104).

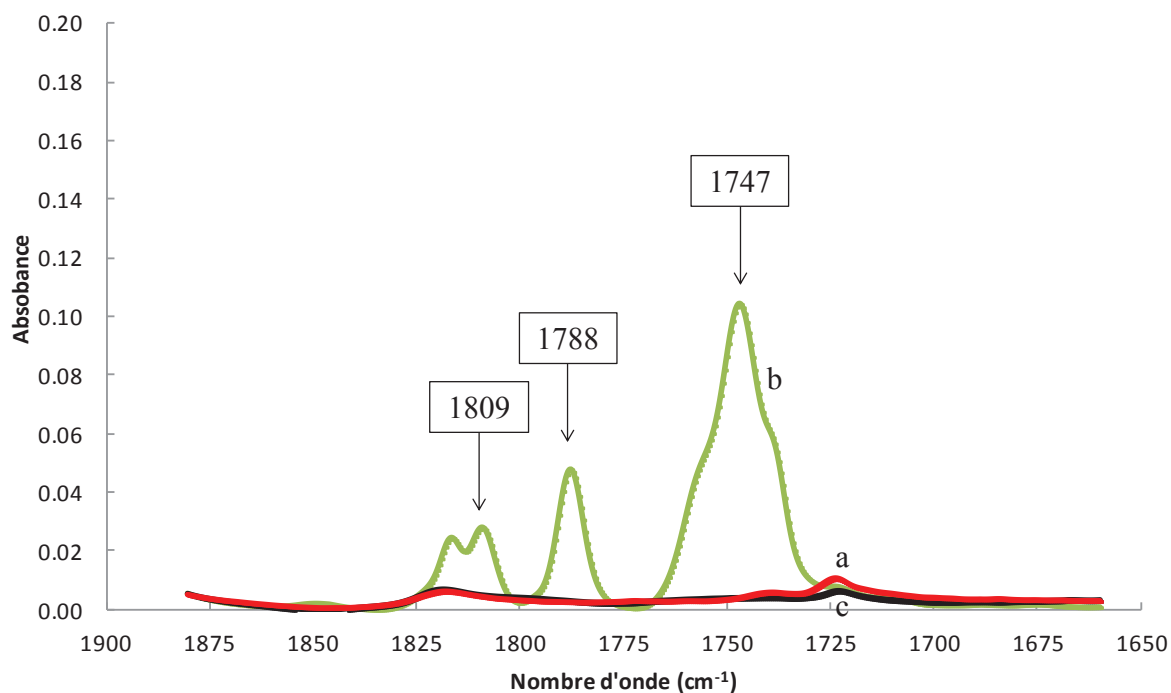


Figure 104: Spectres IR (a) du PEBD et du mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(0.5wt%=0.0253g)-110°C/20min (b) avant et (c) après extraction au THF

Une analyse de RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 (rapport volumique = 2/1) à 90°C a été réalisée sur les extractibles du mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) porté à 190°C pendant une heure en mini-extrudeuse afin de la comparer à celles du PEBD et de l'Acyl-PINO (Figure 105).

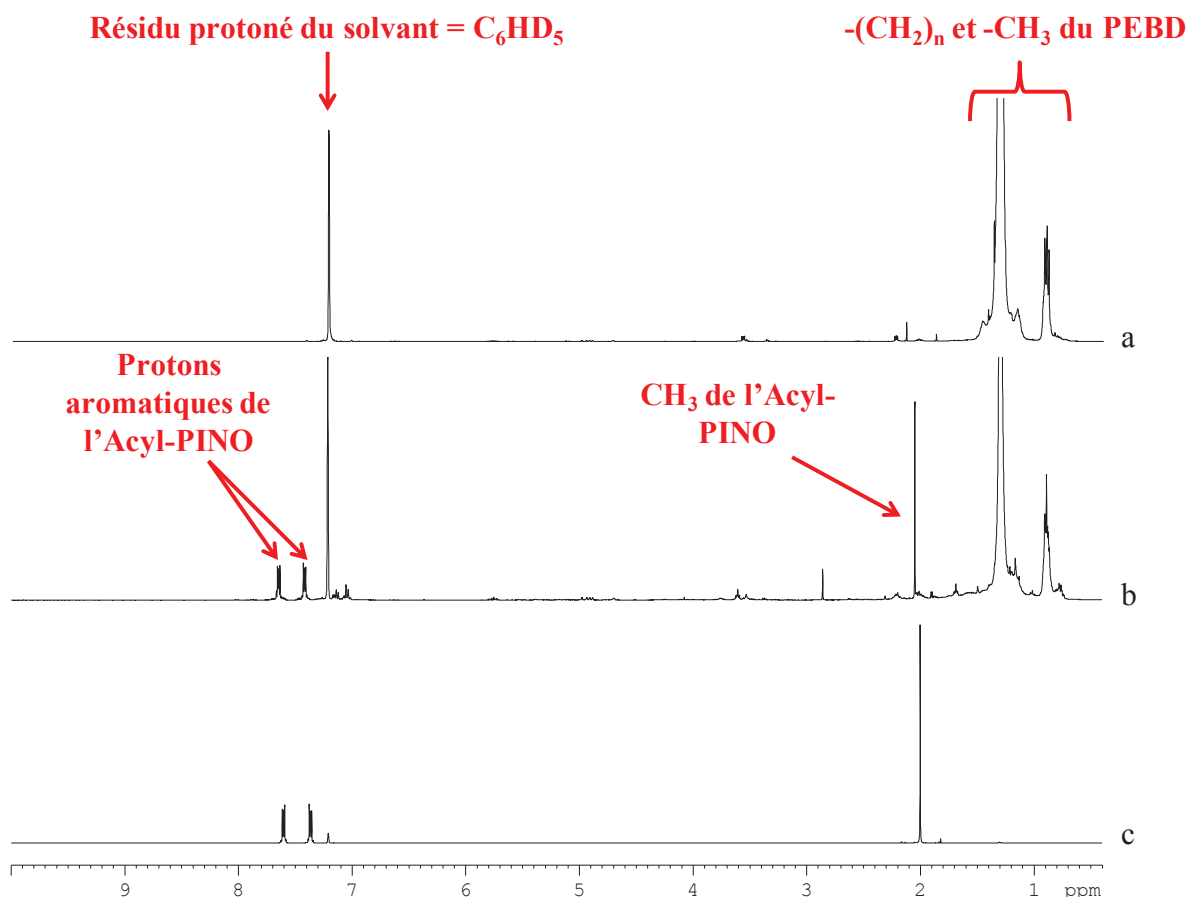


Figure 105: Spectres RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C (a) du PEBD, (b) des extractibles du mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) porté à 190°C pendant une heure en mini-extrudeuse et (c) de l'Acyl-PINO

La présence de signaux caractéristiques du PEBD entre $\delta=0.9$ et 1.3 ppm sur la Figure 105b indique l'extraction d'une partie du polymère (sans doute les chaînes les plus courtes). De plus, la présence d'un signal caractéristique du groupe acyle de l'Acyl-PINO à $\delta\approx 2$ ppm confirme qu'une partie de l'Acyl-PINO est extraite et donc qu'il ne se décompose pas totalement à $T=190^\circ\text{C}$ pendant une heure en mini-extrudeuse. La présence de signaux caractéristiques des protons aromatiques de l'Acyl-PINO entre $\delta=7$ et 8 ppm confirme cette hypothèse.

Une analyse RMN ^1H a également été réalisée sur ce mélange après extraction (Figure 106).

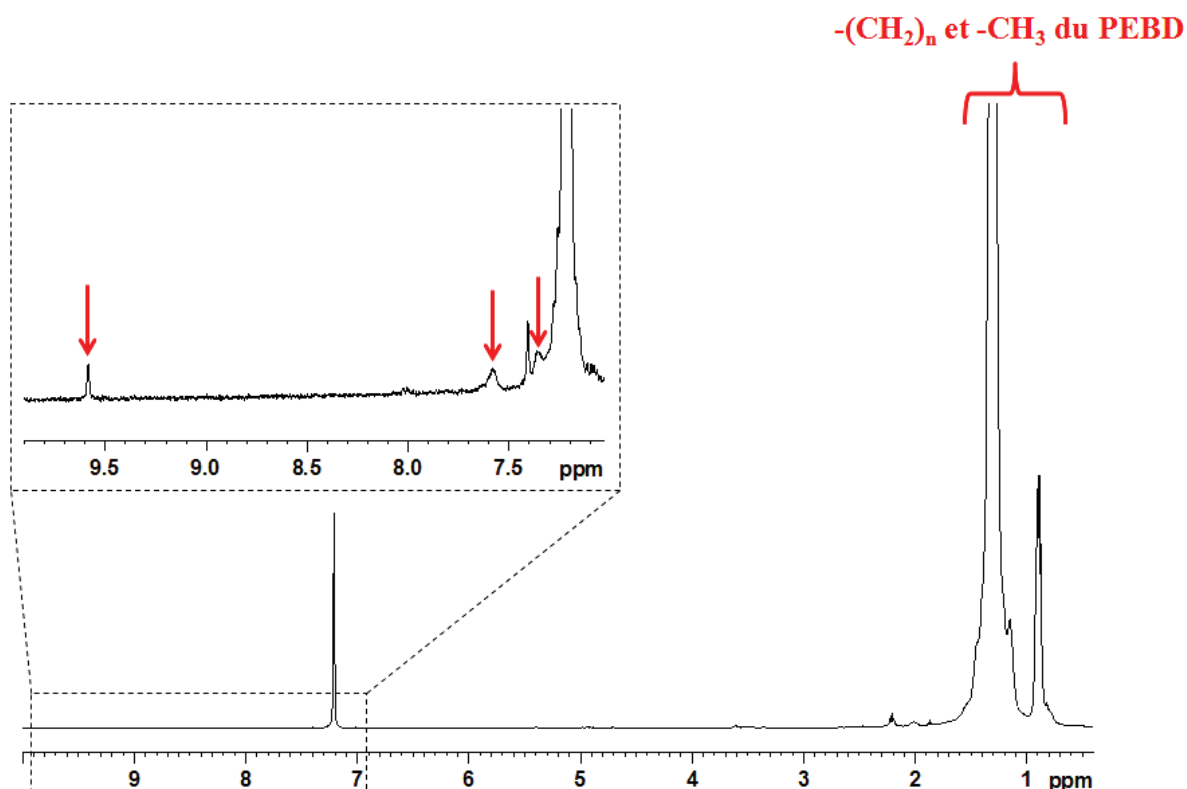


Figure 106: Spectre RMN ^1H dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C du mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) porté à 190°C pendant une heure en mini-extrudeuse et extrait dans du THF sous forme de film mince à température ambiante pendant quatre jours

La Figure 106 montre la disparition du signal caractéristique du groupe acyle à $\delta \approx 2$ ppm ce qui laisse supposer que la totalité de l'Acyl-PINO qui ne s'est pas décomposé a été extrait. Nous observons également dans la zone des protons aromatiques la présence de deux signaux à $\delta \approx 7.35$ et 7.6 ppm qui suggèrent le greffage d'Acyl-PINO sur le PEBD. Enfin, le signal à $\delta = 9.6$ ppm pourrait indiquer la présence d'une fonction aldéhyde sur la chaîne de PEBD. Ce signal pourrait alors provenir d'une réaction de couplage entre un macroradical alkyle de PEBD et un radical NO^\bullet (issu de la décomposition thermique de l'Acyl-PINO selon une rupture entre les atomes d'oxygène et de carbone). L'étape suivante serait une rupture homolytique quasi immédiate à 190°C de la liaison N-OC de la molécule greffée suivie par une réaction de β -scission conduisant à la formation d'un radical aminyle et d'une fonction aldéhyde sur la chaîne PEBD (Figure 107). Il est à noter que ce comportement supposé est tout à fait semblable à celui du DPAIO.

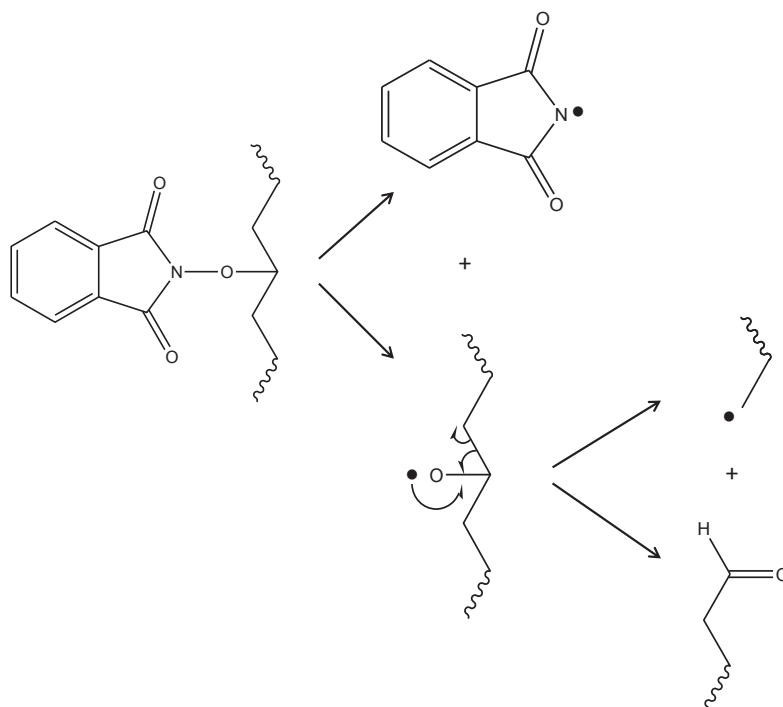


Figure 107: Mécanisme supposé de rupture homolytique à 190°C de la liaison N-OC du radical nitroxyle greffé sur le PEBD

Ces résultats issus des analyses RMN¹H et IR semblent donc montrer que l'Acyl-PINO joue deux rôles: il est à la fois abstracteur d'atome d'hydrogène sur le PEBD à 190°C et piège à radical comme le DPAIO c'est-à-dire que la macroalcoxyamine formée est clivable thermiquement.

Afin de valider plus concrètement cette faculté d'abstraction d'atome d'hydrogène de l'Acyl-PINO sur le PEBD, des essais en présence de TEMPO ont été réalisés. L'idée est d'utiliser la fonction de piège à radicaux du TEMPO afin de piéger les macroradicaux alkyle de PEBD formés à l'issue de l'abstraction d'atome d'hydrogène. L'idée est ici que le TEMPO, formant une alcoxyamine plus stable, réagirait plus rapidement.

I.2. Influence de l'addition de TEMPO dans le mélange PEBD + Acyl-PINO

Deux mélanges PEBD + Acyl-PINO(1wt%) + TEMPO ont été réalisés en mini-extrudeuse à 190°C pendant une heure avec un ratio molaire Acyl-PINO/TEMPO=1/4 et 1/6 afin d'évaluer le taux de greffage du TEMPO sur le PEBD en fonction de la quantité de TEMPO utilisée.

Des analyses rhéologiques ont tout d'abord été réalisées sur les deux mélanges de ratio molaire 1/4 et 1/6 (Figures 108 et 109 respectivement).

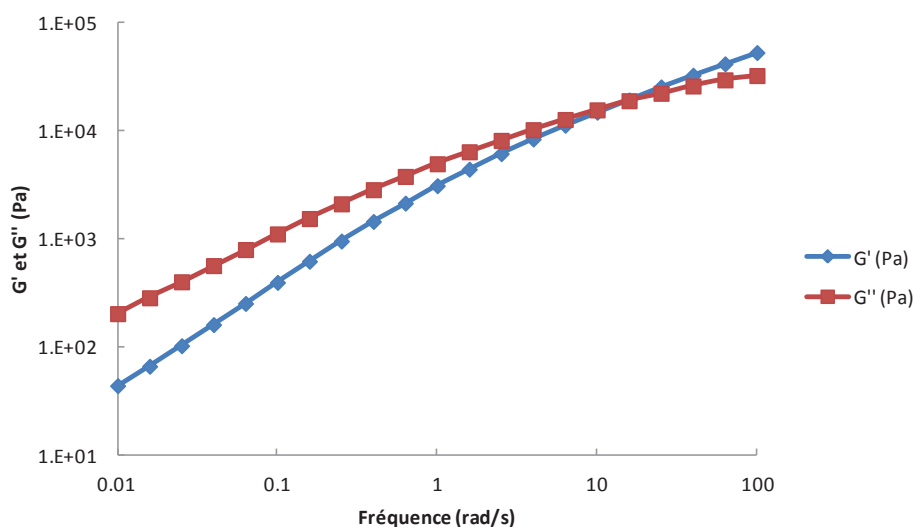


Figure 108: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+Acyl-PINO(1 wt%)+TEMPO de ratio molaire Acyl-PINO/TEMPO=1/4, porté à 190°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

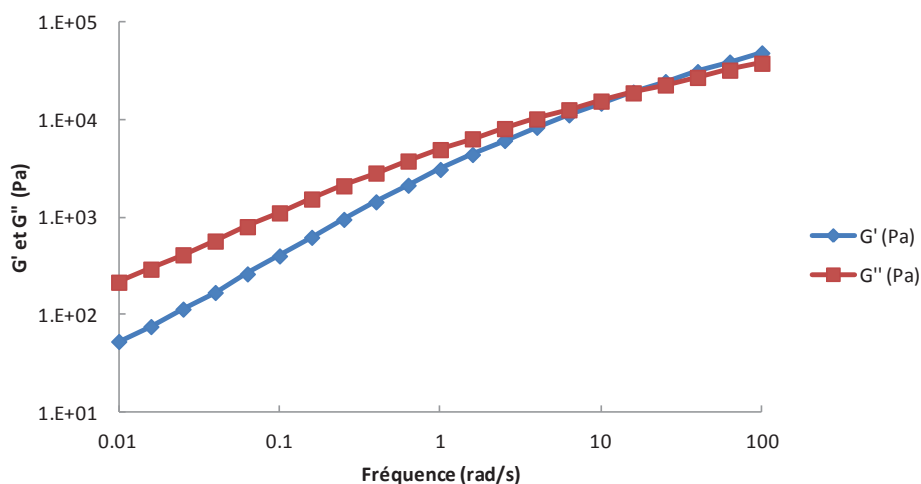


Figure 109: Balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s, à 160°C sous azote, pour un mélange PEBD+Acyl-PINO(1 wt%)+TEMPO de ratio molaire Acyl-PINO/TEMPO=1/6, porté à 190°C pendant 1 heure en mini-extrudeuse

Les Figures 108 et 109 montrent que les propriétés rhéologiques du PEBD sont identiques dans les deux mélanges: le polymère n'a pas réticulé car les modules élastique et visqueux se croisent.

Des extractions ont alors été réalisées sur ces deux mélanges puis des analyses GC-MS des extractibles ont été effectuées et ont donné des résultats identiques:

- Absence de TEMPO extractible ce qui semble indiquer que celui-ci a été greffé sur le PEBD et/ou a été éliminé lors du mélange à haute température via des réactions secondaires avec les radicaux issus de la décomposition de l'Acyl-PINO et/ou via un phénomène d'évaporation^[1]
- Absence d'Acyl-PINO ce qui suggère que l'Acyl-PINO a été greffé sur le PEBD et/ou a été éliminé via une réaction secondaire avec le TEMPO à haute température
- Récupération dans le solvant d'extraction d'environ 0.018 wt% de phtalimide pour 1 g de chaque mélange contre 0.717 wt% attendu si tout l'Acyl-PINO décomposé conduisait exclusivement à la formation de phtalimide. L'extraction ne permet donc de récupérer qu'environ 3% de la quantité de phtalimide attendue dans nos mélanges. Comme dans le cas du mélange PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) réalisé à 190°C, la quantité très faible de phtalimide extraite et dosée nous amène à considérer plusieurs hypothèses:
 - 1) la rupture de la liaison N-OC conduisant à la formation de la phtalimide n'est pas le mécanisme prédominant de décomposition de l'Acyl-PINO
 - 2) l'extraction dans du THF-Bibenzyle à température ambiante n'est pas assez efficace pour extraire la phtalimide
 - 3) la phtalimide n'est pas stable à 190°C et une partie de celle-ci est éliminée lors du mélange à haute température en mini-extrudeuse et/ou au cours de l'analyse GC-MS (température d'injection de 220°C).

Des analyses de RMN ^1H à 90°C dans un mélange TCE/ C_6D_6 de rapport volumique 2/1 ont été réalisées sur nos deux polymères après extraction (Figure 110).

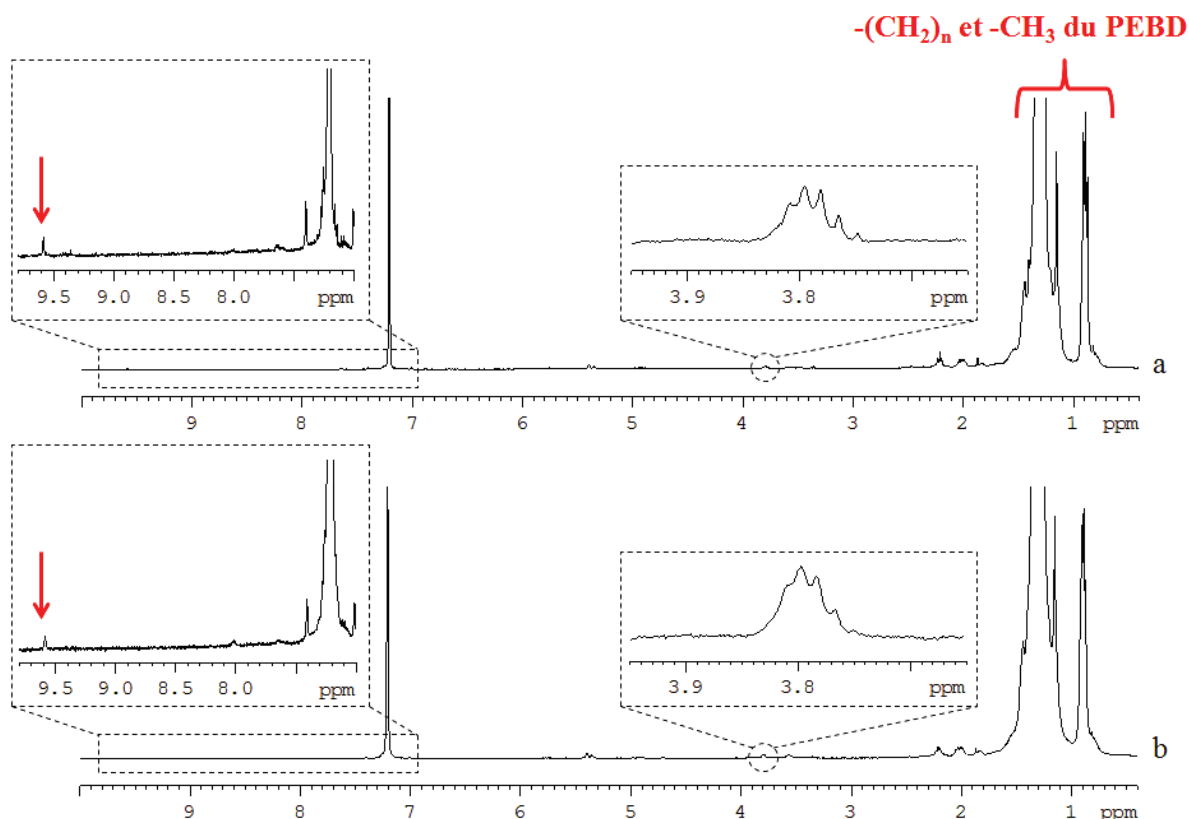


Figure 110: Spectres RMN ^1H dans du $\text{TCE}/\text{C}_6\text{D}_6$ à 90°C de nos mélanges PEBD + Acyl-PINO(1wt%) + TEMPO portés à 190°C , de ratios molaires Acyl-PINO/TEMPO=1/4 (a) et 1/6 (b) après extraction au THF

En intégrant les signaux correspondants aux protons du PEBD ($\delta=0.2$ à 2.5 ppm) et aux protons du TEMPO greffé ($\delta=3.8$ ppm) sur les Figures 110a et 110b, un greffage identique d'environ 16% du TEMPO ajouté dans l'extrudeuse a été déterminé pour les deux mélanges. Les Figures 110a et 110b montrent également la présence d'un signal à $\delta=9.6$ ppm déjà obtenu dans le cas d'un mélange PEBD + Acyl-PINO porté à 190°C . Ce signal peut indiquer la présence d'une fonction aldéhyde sur la chaîne de PEBD suivant le mécanisme décrit précédemment (Figure 107).

De plus, une analyse RMN ^{13}C sur le polymère correspondant au ratio molaire Acyl-PINO/TEMPO=1/4 a permis de mettre en évidence le greffage du TEMPO sur un groupe CH du PEBD (Figure 111).

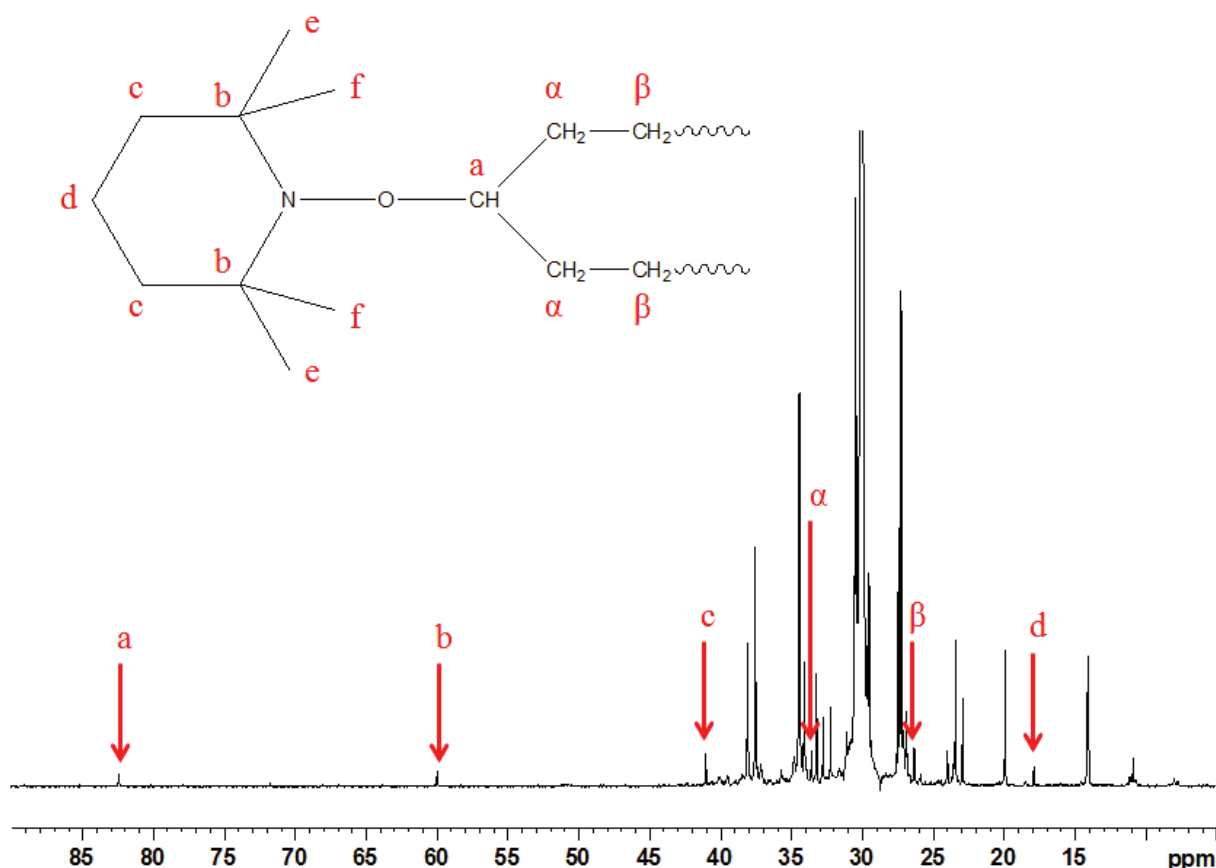
Hypothèse de structure:

Figure 111: Spectre RMN ^{13}C dans du TCE/ C_6D_6 à 90°C du mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) + TEMPO de ratio molaire Acyl-PINO/TEMPO=1/4 réalisé à $190^\circ\text{C}/1\text{h}$

Augmenter la quantité de TEMPO dans le mélange (passer d'un ratio molaire Acyl-PINO/TEMPO=1/4 à 1/6) ne permet donc pas d'améliorer le taux de greffage en TEMPO sur le PEBD à 190°C en présence de 1 wt% d'Acyl-PINO comme abstracteur d'atome d'hydrogène.

Nous avons donc montré que l'Acyl-PINO est abstracteur d'atome d'hydrogène sur le PEBD à 190°C : la présence de 1 wt% d'Acyl-PINO permet en effet de greffer à cette température environ 16% de la quantité de TEMPO ajoutée dans la mini-extrudeuse. Pour rappel, nous étions parvenus à greffer environ 37% du TEMPO sur le PEBD à 160°C en présence de 0.8wt% de L101. L'Acyl-PINO semble donc être un abstracteur d'atome d'hydrogène moins efficace que le L101 bien que les essais n'aient pas été réalisés dans les mêmes conditions de température ce qui peut influencer notamment les réactions secondaires préjudiciables à la réaction de greffage. Néanmoins, en ce qui concerne les modifications rhéologiques du PEBD à haute température en présence d'Acyl-PINO ou de L101, nous avons observé que celles-ci

sont bien moins prononcées en présence d'Acyl-PINO qu'en présence de peroxyde, ce dernier entraînant la réticulation du PEBD à 160°C.

Il serait donc désormais intéressant d'étudier le greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en présence d'Acyl-PINO et de L101 comme abstracteur d'atome d'hydrogène et de comparer à la fois les taux de greffage obtenus ainsi que les modifications rhéologiques apportées au PEBD à haute température.

II. Greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en mini-extrudeuse en présence d'Acyl-PINO

Cette partie a pour objectif d'effectuer le greffage radicalaire d'AM sur le PEBD en mini-extrudeuse en présence d'Acyl-PINO à haute température (de 190 à 250°C). La quantité d'AM utilisée dans les mélanges a été fixée à 2 wt% et tous les mélanges ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales à savoir une vitesse de rotation des vis de 60 rpm, un pré-mélange des réactifs à 110°C pendant 20 minutes et une montée en température (10°C/min) suivie par un palier plus ou moins long (temps de séjour variant de deux minutes à deux heures). Les mélanges extrudés ont ensuite été caractérisés d'un point de vue rhéologique par un balayage en fréquence dans un rhéomètre plan-plan de 100 à 0.01 rad/s à 160°C sous azote. Ils ont également été pressés sous forme de film mince pour subir une extraction liquide dans du THF en présence de Bibenzyle (utilisé comme référence d'étalonnage) pendant quatre jours à température ambiante. Une analyse GC-MS des extractibles a alors été effectuée systématiquement afin de mettre en évidence et de doser certains produits extraits et donc non greffés sur le PEBD. Enfin, des analyses de spectroscopie IR sur film mince après extraction puis étuvage sous vide à 120°C pendant 17h ont permis de doser l'AM éventuellement greffé sur le PEBD.

II.1. Influence de la concentration en Acyl-PINO sur le taux d'AM greffé

Afin d'étudier l'influence de la concentration en Acyl-PINO sur le taux de greffage en AM sur le PEBD, des mélanges PEBD + Acyl-PINO + AM(2wt%) ont été réalisés à 190°C pendant une heure (Tableau 10). Pour comparaison, des mélanges PEBD + L101 + AM(2wt%) ont été réalisés à 160°C pendant une heure (Tableau 10). Les concentrations en Acyl-PINO représentent respectivement le double en nombre de mole par rapport à celles du L101 car ce dernier comporte deux liaisons peroxydes O-O contre une seule liaison N-O-C pour l'Acyl-PINO. De plus, compte-tenu du temps de demi-vie très faible du L101 à 190°C ($t_{1/2} \approx 0.5$ min), nous avons décidé de réaliser les mélanges en présence de L101 à 160°C pendant 60 minutes au lieu de 190°C ($t_{1/2} = 7.7$ min à 160°C). Enfin, toujours dans un but comparatif, des mélanges

PEBD + AM(2wt%) en présence de TEMPO ou de DPAIO ont également été réalisés à 190°C pendant une heure (Tableau 10).

Différentes méthodes peuvent être utilisées afin d'évaluer les modifications rhéologiques du PEBD à haute température lors du greffage radicalaire d'AM en présence d'un abstracteur d'atome d'hydrogène tels que l'Acyl-PINO ou le L101.

La première consiste à regarder la fréquence de croisement des modules élastique (G') et visqueux (G'') lors d'un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s au rhéomètre plan-plan à 160°C sous azote (Tableau 10).

Tableau 10: Fréquence de croisement des modules G' et G'' lors d'un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s au rhéomètre plan-plan à 160°C sous azote pour différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse (T = température du palier d'une heure)

Mélange	T (°C)	Fréquence de croisement de G' et G'' (rad/s)
PEBD	190	10
PEBD + AM(2wt%)	190	2.5
PEBD + AM(2wt%) + 0.1 wt% en L101	160	< 0.01
PEBD + AM(2wt%) + 0.2 wt% en L101	160	< 0.01
PEBD + AM(2wt%) + 0.4 wt% en L101	160	< 0.01
PEBD + AM(2wt%) + 0.125 wt% en Acyl-PINO	190	4
PEBD + AM(2wt%) + 0.25 wt% en Acyl-PINO	190	1
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	0.1
PEBD + AM(2wt%) + 0.1 wt% en TEMPO	190	10
PEBD + AM(2wt%) + 0.2 wt% en TEMPO	190	10
PEBD + AM(2wt%) + 0.4 wt% en TEMPO	190	15.8
PEBD + AM(2wt%) + 0.3 wt% en DPAIO	190	1.6

Le Tableau 10 montre qu'en présence de L101 des modifications rhéologiques importantes du PEBD ont été observées. En effet, pour ces mélanges la fréquence de croisement des modules G' et G'' est inférieure à 0.01 rad/s ce qui signifie que les modules ne se sont pas croisés lors du balayage en fréquence et donc que le PEBD a réticulé. Plus la fréquence de croisement est faible par rapport à celle du PEBD (10 rad/s), plus le mélange extrudé est ramifié voire réticulé si cette fréquence est inférieure à 0.01 rad/s.

En ce qui concerne les mélanges contenant de l'Acyl-PINO, le polymère est moins modifié d'un point de vue rhéologique puisque les modules G' et G'' se croisent (fréquence de croisement de 4 ; 1 et 0.1 rad/s pour une concentration en Acyl-PINO de 0.125 ; 0.25 et 0.5 wt%, respectivement).

Enfin, le TEMPO semble être un meilleur piège à radicaux que le DPAIO. En effet, la fréquence de croisement des modules G' et G'' est toujours plus élevée dans les mélanges contenant du TEMPO que dans celui contenant du DPAIO (Tableau 10). Nous pouvons même remarquer que pour le mélange où la concentration en TEMPO est la plus élevée (0.4 wt%), la fréquence de croisement est supérieure à celle du PEBD seul chauffé à 190°C (Tableau 10). Le TEMPO semble donc légèrement stabiliser le PEBD lorsque celui-ci est chauffé.

La deuxième méthode possible pour évaluer les modifications rhéologiques apportées au PEBD à haute température est de regarder la valeur du module de la viscosité complexe du polymère à une fréquence donnée, par exemple 1 rad/s (Figure 112).

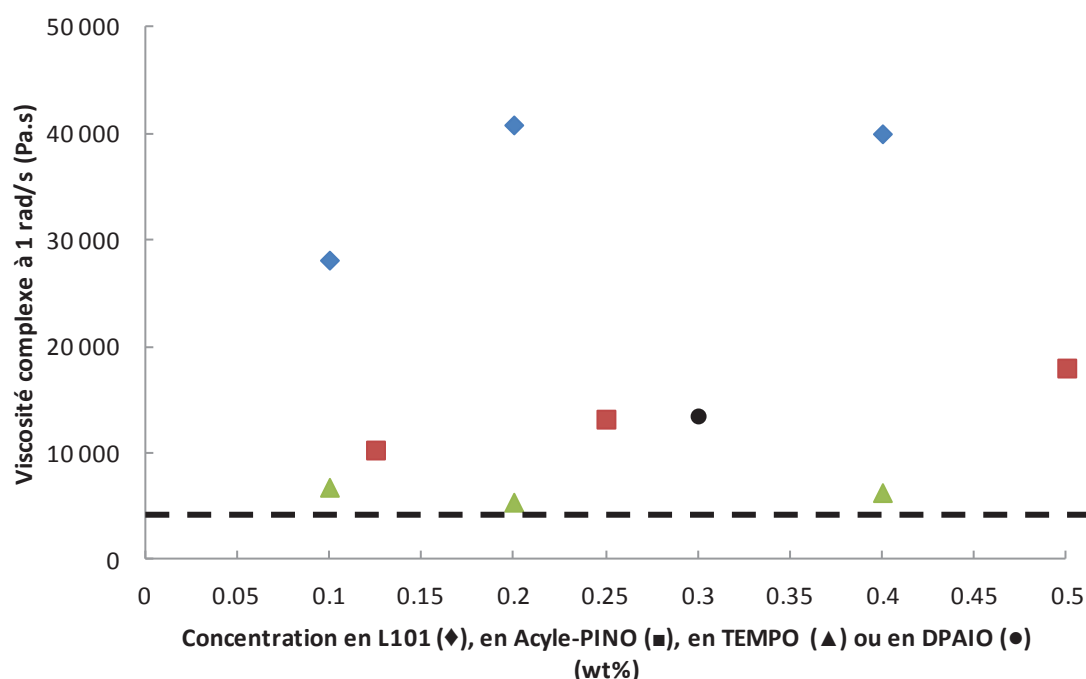


Figure 112: Viscosité complexe (Pa.s) à 1 rad/s obtenue lors d'un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s au rhéomètre plan-plan à 160°C sous azote pour du PEBD chauffé à 190°C pendant 1h en mini-extrudeuse (- -) puis en fonction de la concentration en L101 (◆), en Acyl-PINO (■), en TEMPO (▲) ou en DPAIO (●) dans des mélanges PEBD + AM(2wt%) réalisés en mini-extrudeuse à 160°C/1h pour le L101 et à 190°C/1h pour l'Acyl-PINO, le TEMPO et le DPAIO

Les conclusions de la Figure 112 sont les mêmes que celles du Tableau 10:

- Le TEMPO semble être un meilleur piège à radicaux que le DPAIO car les viscosités complexes obtenues pour les mélanges PEBD + TEMPO + AM sont inférieures (et proches de celle du PEBD c'est-à-dire environ 5000 Pa.s) à celle obtenue pour le mélange PEBD + DPAIO + AM (≈ 14000 Pa.s) réalisé dans les mêmes conditions expérimentales
- L'Acyl-PINO modifie moins le PEBD d'un point de vue rhéologique à 190°C que le L101 à 160°C car les viscosités complexes obtenues sont systématiquement plus faibles (viscosité complexe comprise entre 10000 et 20000 Pa.s puis entre 30000 et 40000 Pa.s, respectivement)

Des analyses de spectroscopie IR sur film mince après extraction au THF et étuvage sous vide à 120°C pendant 17h ont permis de doser l'AM greffé sur le PEBD. La Figure 113 représente le taux d'AM greffé obtenu pour les différents mélanges en fonction de la concentration du réactif ajouté au mélange PEBD + AM(2wt%).

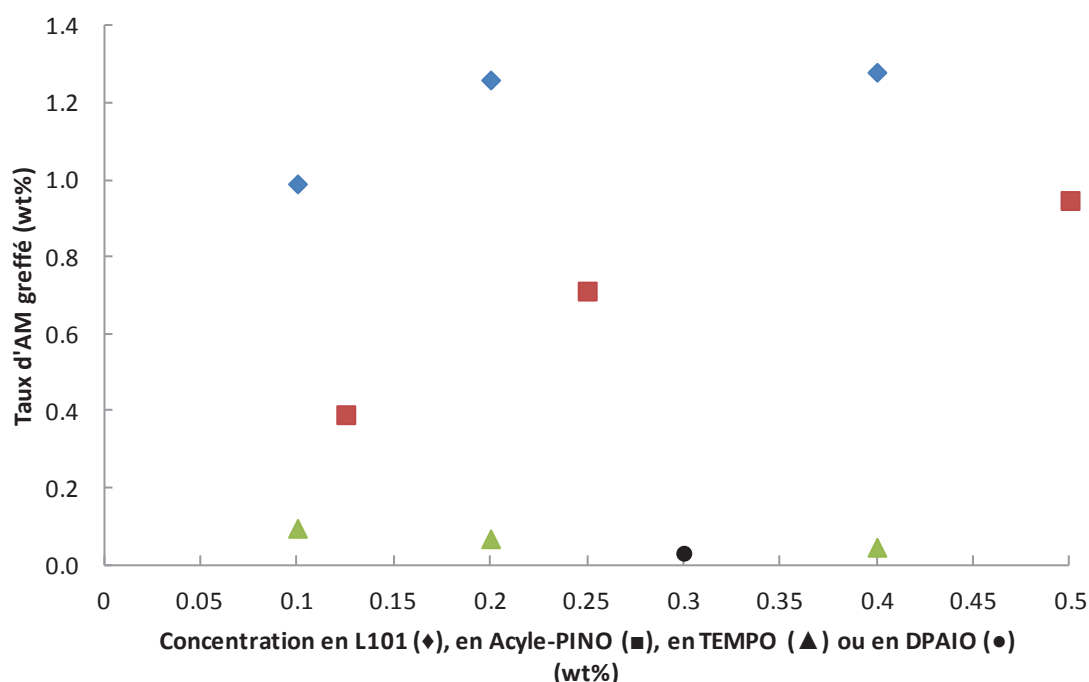


Figure 113: Taux d'AM greffé (wt%) sur du PEBD en fonction de la concentration en L101 (◆), en Acyl-PINO (■), en TEMPO (▲) ou en DPAIO (●) en mini-extrudeuse à 160°C/1h pour le L101 et à 190°C/1h pour l'Acyl-PINO, le TEMPO et le DPAIO ; AM_i = 2 wt%

La Figure 113 montre tout d'abord que les radicaux nitroxyle TEMPO et DPAIO ne sont pas abstracteur d'atome d'hydrogène dans ces conditions expérimentales car les taux de greffage en AM sur le PEBD obtenus sont négligeables (<0.1 wt%). A titre comparatif, un mélange PEBD + AM(2wt%) a été porté à 190°C pendant une heure en mini-extrudeuse et un taux de greffage en AM de 0.4 wt% a été obtenu. Ce résultat semble donc confirmer que le TEMPO et le DPAIO agissent comme piège à radicaux et limitent alors la réaction de greffage de l'AM sur le PEBD.

En ce qui concerne les mélanges réalisés avec le L101, le taux de greffage en AM augmente avec la concentration en peroxyde puis semble tendre vers un palier (≈ 1.2 wt% d'AM greffé pour une concentration en L101 supérieure ou égale à 0.2 wt%).

De la même façon, le taux de greffage en AM augmente avec la concentration en Acyl-PINO et semble tendre vers un palier (≈ 1 wt% d'AM greffé pour une concentration en Acyl-PINO de 0.5 wt%).

Il ressort donc de cette étude que pour un temps de séjour d'une heure, l'Acyl-PINO ne permet pas de greffer autant d'AM sur le PEBD à 190°C que le L101 à 160°C . Néanmoins, l'Acyl-PINO permet tout de même de greffer jusqu'à 1 wt% d'AM sur le PEBD en modifiant bien moins les propriétés rhéologiques du PEBD que le L101 (viscosité complexe d'environ 20000 et 40000 Pa.s respectivement).

II.2. Influence du temps de séjour à 190°C sur le taux d'AM greffé

Afin d'étudier l'influence du temps de séjour en mini-extrudeuse sur le taux d'AM greffé pour des mélanges PEBD + Acyl-PINO + AM(2wt%) réalisés à 190°C , nous avons fixé la quantité d'Acyl-PINO utilisée à 0.5 wt% et nous avons fait varier le temps de séjour à 190°C de 7.5 à 120 minutes.

Les mélanges ainsi réalisés ont tout d'abord été caractérisés via leur viscosité complexe à 1 rad/s lors d'un balayage en fréquence au rhéomètre plan-plan à 160°C sous azote (Figure 114).

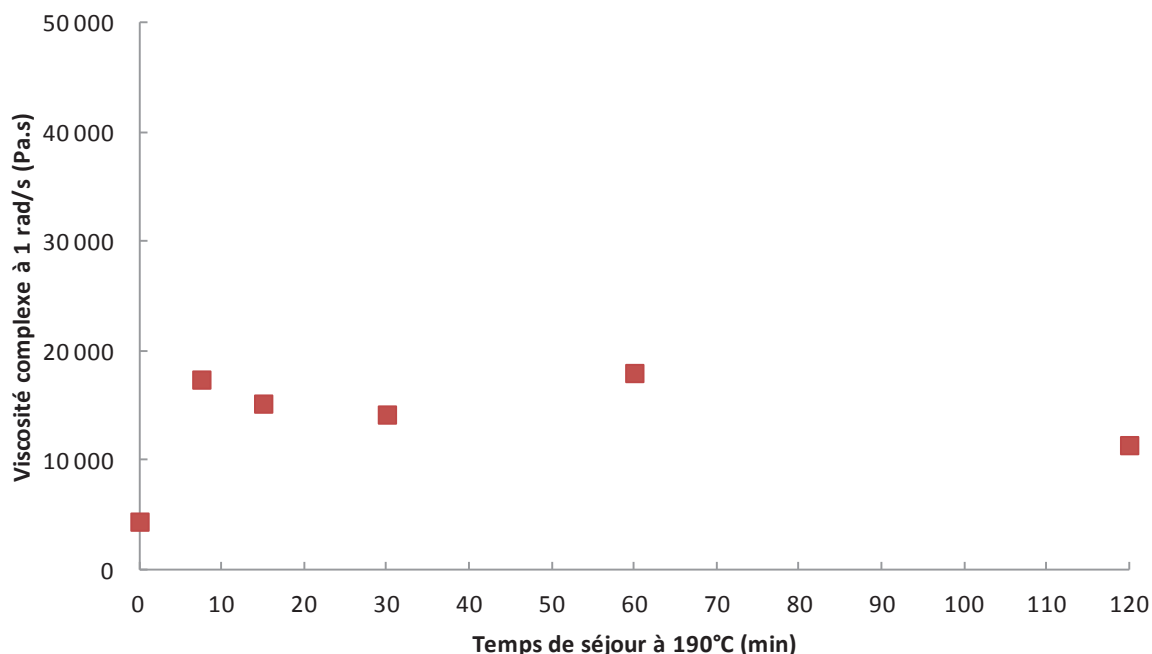


Figure 114: Viscosité complexe en fonction du temps de séjour à 190°C en mini-extrudeuse pour un mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(0.5wt%)+AM(2wt%) pré-mélangé à 110°C pendant 20 minutes avant la montée en température à 190°C (10°C/min)

La Figure 114 montre que la viscosité complexe à 1 rad/s en fonction du temps de séjour en mini-extrudeuse à 190°C augmente par rapport à celle du PEBD pur (correspondant à un temps de séjour nul) mais ne varie que très peu avec le temps de séjour (≈ 16000 Pa.s). Quel que soit le temps de séjour à 190°C, les propriétés viscoélastiques du PEBD ne semblent donc pas variées.

Néanmoins, la fréquence de croisement des modules G' et G'' de ces mélanges augmente dans un premier temps (de 0.16 à 1.6 rad/s pour des temps de séjour de 7.5 à 30 minutes) puis diminue avec le temps de séjour jusqu'à être inférieure à 0.01 rad/s (c'est-à-dire que les modules ne se croisent pas lors du balayage en fréquence) pour le mélange réalisé avec le palier de 120 minutes (Tableau 11).

Tableau 11: Fréquence de croisement des modules G' et G'' lors d'un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s au rhéomètre plan-plan à 160°C sous azote pour différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse
(T = température du palier ; t = durée du palier)

Mélange	T (°C)	t (min)	Fréquence de croisement de G' et G'' (rad/s)
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	7.5	0.16
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	15	0.6
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	30	1.6
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	60	0.1
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	120	< 0.01

Une des explications possible est de supposer que pour des temps de séjour faible (de 7.5 à 30 minutes) la réaction de greffage est favorisée par rapport à celle de ramification du PEBD ce qui n'est plus le cas pour des temps de séjour plus élevés (≥ 30 minutes).

Le Tableau 11 montre qu'un temps de séjour de 60 ou de 120 minutes à 190°C modifie davantage le PEBD d'un point de vue rhéologique que des temps de séjour de 7.5, 15 ou 30 minutes alors que les viscosités complexes à 1 rad/s étaient approximativement les mêmes pour tous ces mélanges d'où l'importance de s'intéresser à la fois à la viscosité complexe à 1 rad/s et à la fréquence de croisement des modules G' et G'' .

Le taux d'AM greffé pour chaque mélange a pu être déterminé par spectroscopie IR après extraction et étuvage sous vide à 120°C pendant 17 heures (Figure 115).

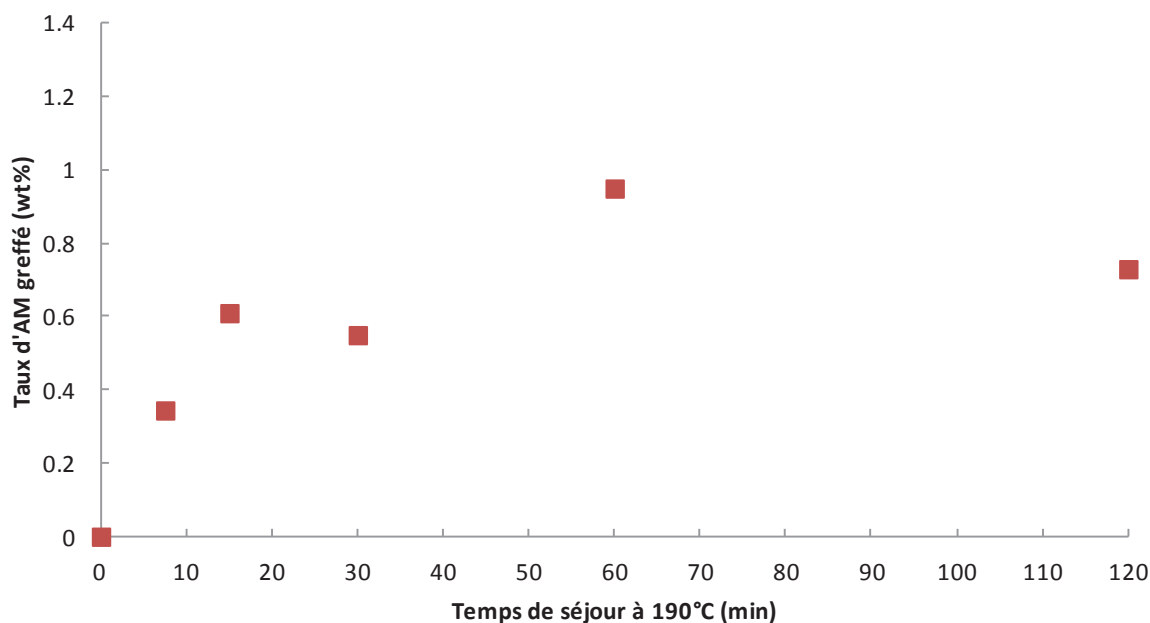


Figure 115: Taux d'AM greffé en fonction du temps de séjour à 190°C en mini-extrudeuse pour un mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(0.5wt%)+AM(2wt%) pré-mélangé à 110°C pendant 20 minutes avant la montée en température à 190°C (10°C/min)

La Figure 115 montre que le taux d'AM greffé augmente avec le temps de séjour en mini-extrudeuse à 190°C puis tend vers un palier (≈ 0.9 wt% d'AM greffé à partir d'un temps de séjour de 60 minutes à 190°C).

Un temps de séjour de 60 minutes à 190°C pour le mélange PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) + AM(2wt%) permet donc de greffer environ 1 wt% d'AM sur le PEBD en modifiant moins la rhéologie du polymère que lors d'un greffage d'environ 1.3 wt% d'AM avec 0.2 wt% en L101 à 160°C pendant 60 minutes.

Nous avons donc décidé pour la suite de fixer la durée du temps de séjour en mini-extrudeuse à 60 minutes et d'étudier cette fois l'influence de la température sur les propriétés rhéologiques des mélanges et sur le taux d'AM greffé sur le PEBD.

II.3. Influence de la température sur le taux d'AM greffé pour un temps de séjour d'une heure

Des mélanges PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) + AM(2wt%) pré-mélangés à 110°C pendant 20 minutes avant un temps de séjour de 60 minutes à des températures variant de 170°C à 250°C

ont été réalisés en mini-extrudeuse (ces mélanges sont à comparer avec le mélange déjà réalisé pendant 60 minutes à 190°C).

Comme observé dans le cas de l'influence du temps de séjour à 190°C, la température pour un temps de séjour fixé à 60 minutes a peu d'influence sur la viscosité complexe à 1 rad/s (Figure 116).

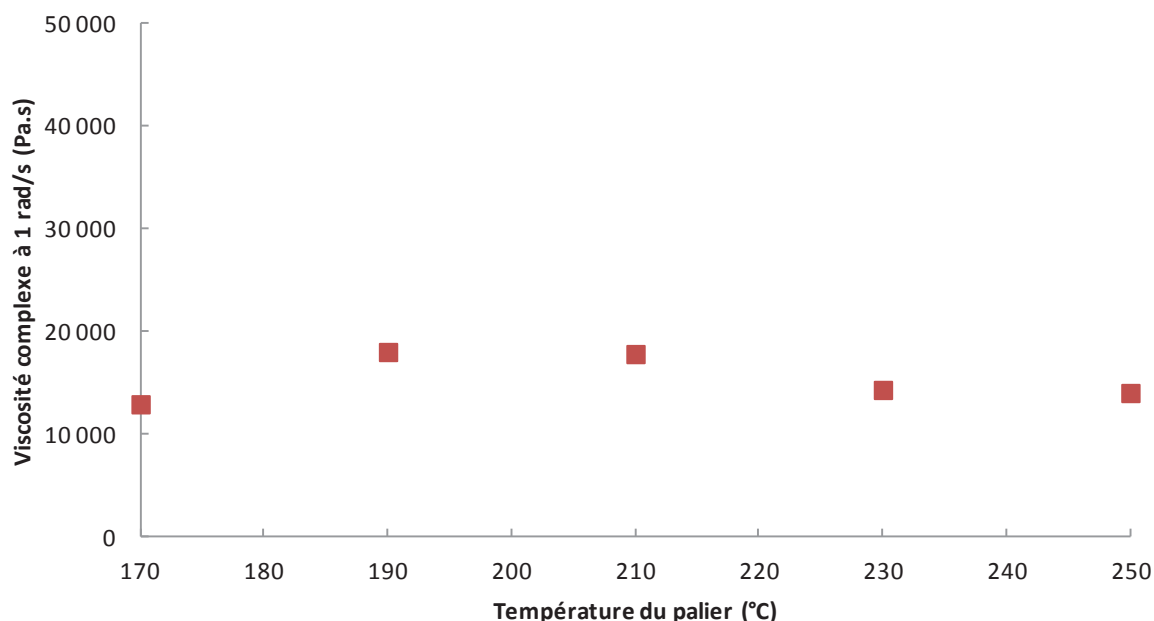


Figure 116: Viscosité complexe en fonction de la température du palier de 60 minutes en mini-extrudeuse pour un mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(0.5wt%)+AM(2wt%) pré-mélangé à 110°C pendant 20 minutes avant la montée en température (10°C/min)

Quelle que soit la température du palier de 60 minutes, la viscosité complexe à 1 rad/s du polymère extrudé est toujours approximativement de 16000 rad/s comme c'était déjà le cas pour des mélanges identiques réalisés avec des temps de séjour de 7.5 à 120 minutes à 190°C.

La fréquence de croisement des modules G' et G'' pour les mélanges réalisés à ces différentes températures montre cependant que le PEBD est d'autant plus modifié rhéologiquement que la température est élevée (Tableau 12).

Tableau 12: Fréquence de croisement des modules G' et G'' lors d'un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s au rhéomètre plan-plan à 160°C sous azote pour différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse (T = température de palier ; t = durée du palier)

Mélange	T (°C)	t (min)	Fréquence de croisement de G' et G'' (rad/s)
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	170	60	1.6
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	60	0.1
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	210	60	< 0.01
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	230	60	< 0.01
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	250	60	< 0.01

Le Tableau 12 montre en effet qu'à partir de 210°C les courbes des modules G' et G'' ne se croisent plus lors d'un balayage fréquence ce qui indique que le PEBD réticule.

La Figure 117 montre le taux d'AM greffé déterminé par spectroscopie IR après extraction et étuvage sous vide à 120°C pendant 17 heures des différents mélanges correspondants aux différentes températures du palier de 60 minutes.

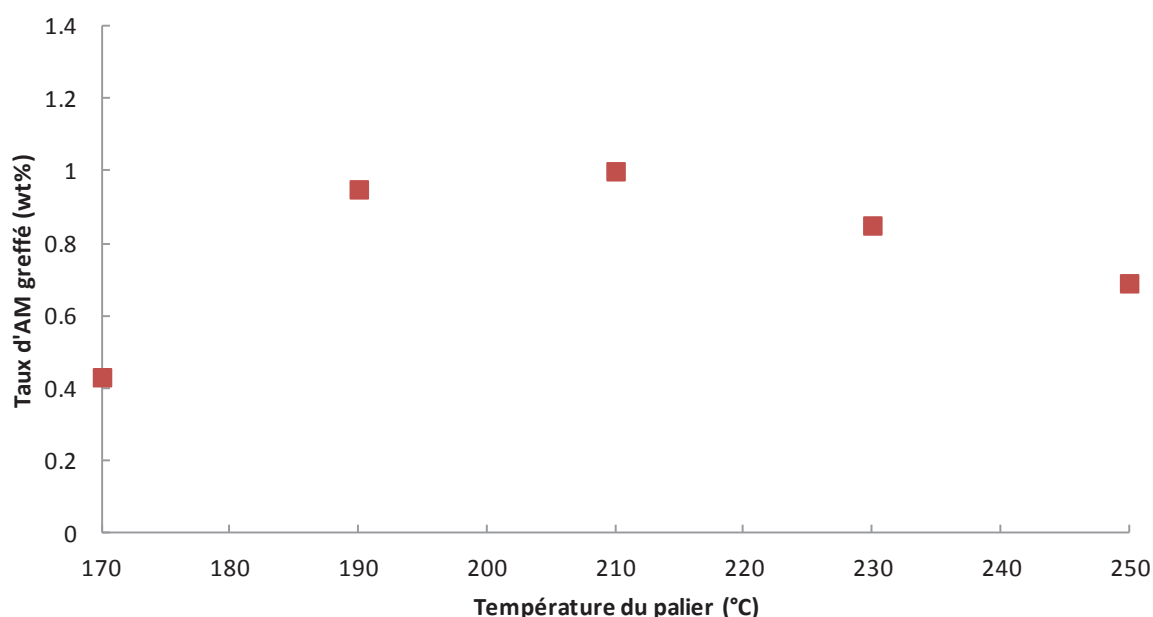


Figure 117: Taux d'AM greffé en fonction de la température du palier de 60 minutes en mini-extrudeuse pour un mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(0.5wt%)+AM(2wt%) pré-mélangé à 110°C pendant 20 minutes avant la montée en température (10°C/min)

Le taux d'AM greffé augmente avec la température du palier jusqu'à atteindre un maximum (≈ 1 wt% d'AM greffé pour une température de 210°C) (Figure 117). Une cinétique de

décomposition plus rapide de l'Acyl-PINO à 210°C qu'à 170 et 190°C pourrait expliquer cette différence de taux de greffage: pour un temps donné (ici 60 minutes), plus la température est élevée plus l'Acyl-PINO va se décomposer rapidement et va ainsi permettre le greffage d'une plus grande quantité d'AM sur les macroradicaux de PEBD issus de l'abstraction d'atomes d'hydrogène. En ce qui concerne les mélanges réalisés à 230 et 250°C, une température et un temps de séjour trop élevés peuvent entraîner des réactions de dégradation notamment de l'Acyl-PINO qui pourraient expliquer la diminution du taux de greffage.

Nous avons donc montré jusqu'ici qu'il est possible de greffer en mini-extrudeuse environ 1 wt% d'AM sur le PEBD à partir d'un mélange PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) + AM(2wt%) pré-mélangé à 110°C pendant 20 minutes suivi d'un temps de séjour de 60 minutes à 190°C ou 210°C. Le taux de greffage en AM obtenu ainsi que la modification rhéologique du PEBD sont toutefois légèrement plus élevés à 210°C qu'à 190°C (taux de greffage en AM de 1.04 et 0.95 wt% pour une fréquence de croisement des modules G' et G'' inférieure à 0.01 et égale à 0.1 rad/s, respectivement).

Nous avons alors décidé de réaliser des mélanges identiques en termes de variation de température mais en fixant la durée du temps de séjour à haute température à 7.5 minutes dans le but de se rapprocher des conditions industrielles d'extrusion réactive.

II.4. Influence de la température sur le taux d'AM greffé pour un temps de séjour de 7.5 minutes

La Figure 118 montre la viscosité complexe à 1 rad/s obtenu lors d'un balayage en fréquence pour des mélanges PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) + AM(2wt%) pré-mélangés à 110°C pendant 20 minutes avant un palier de 7.5 minutes à 190, 210, 230 ou 250°C.

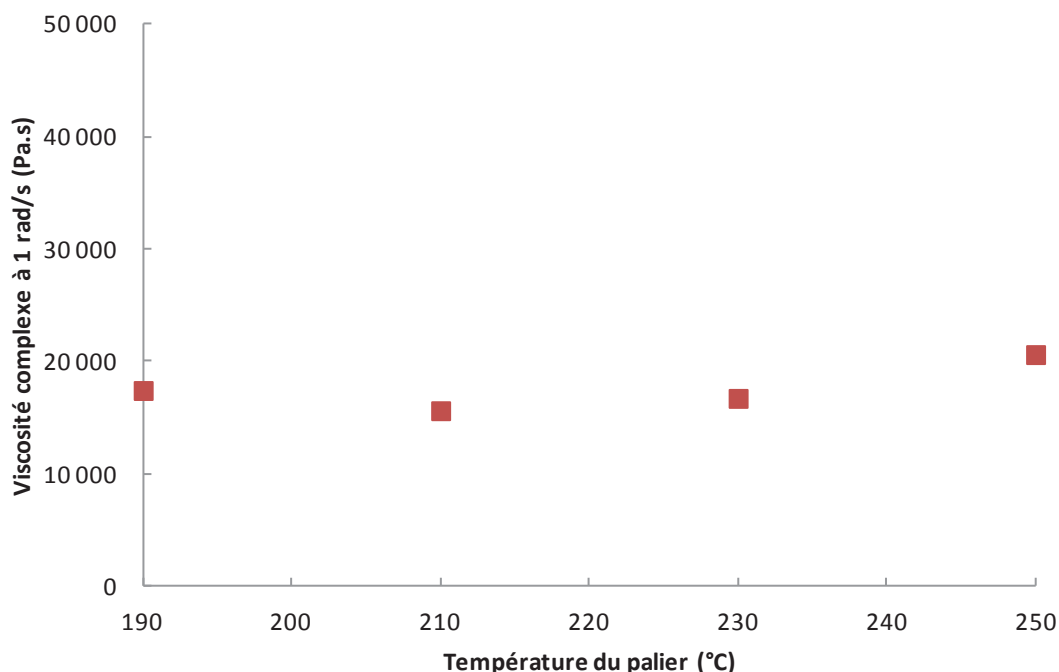


Figure 118: Viscosité complexe en fonction de la température du palier de 7.5 minutes en mini-extrudeuse pour un mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(0.5wt%)+AM(2wt%) pré-mélangé à 110°C pendant 20 minutes suivi d'une montée en température (10°C/min)

La Figure 118 montre que la viscosité complexe à 1 rad/s ne varie que très peu en fonction de la température du palier de 7.5 minutes (≈ 18000 Pa.s).

Cependant, les fréquences de croisement des modules G' et G'' de ces mélanges indiquent que le PEBD est d'autant plus modifié rhéologiquement que la température est élevée (Tableau 13).

Tableau 13: Fréquence de croisement des modules G' et G'' lors d'un balayage en fréquence de 100 à 0.01 rad/s au rhéomètre plan-plan à 160°C sous azote pour différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse (T = température du palier ; t = durée du palier)

Mélange	T (°C)	t (min)	Fréquence de croisement de G' et G'' (rad/s)
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	190	7.5	0.16
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	210	7.5	0.03
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	230	7.5	< 0.01
PEBD + AM(2wt%) + 0.5 wt% en Acyl-PINO	250	7.5	< 0.01

En effet, le Tableau 13 montre que plus la température est élevée plus la fréquence de croisement est faible jusqu'à être inférieure à 0.01 rad/s ce qui indique dans ce cas que le PEBD a réticulé.

De plus, nous pouvons remarquer que pour des temps de séjour de 7.5 minutes, le PEBD réticule à partir d'une température de 230°C (Tableau 13) alors que pour des temps de séjour de 60 minutes il réticule à partir de 210°C (Tableau 12).

Les taux de greffage de l'AM sur le PEBD en fonction de la température pour ces mélanges réalisés avec des temps de séjour de 7.5 minutes sont représentés sur la Figure 119.

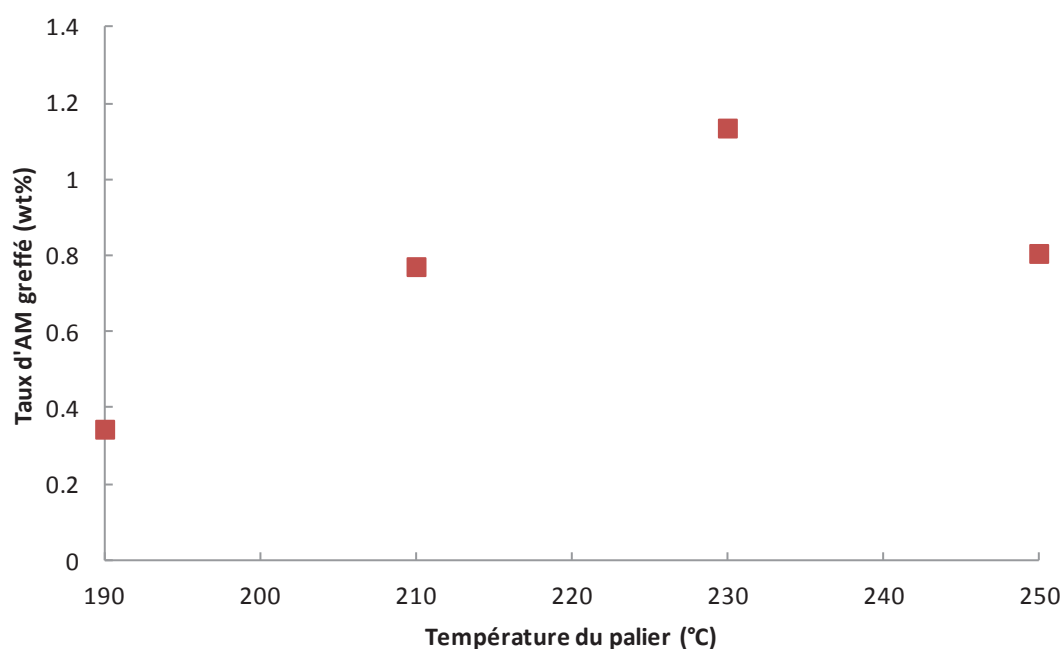


Figure 119: Taux d'AM greffé en fonction de la température du palier de 7.5 minutes en mini-extrudeuse pour un mélange PEBD(5g)+Acyl-PINO(0.5wt%)+AM(2wt%) pré-mélangé à 110°C pendant 20 minutes suivi d'une montée en température (10°C/min)

L'évolution du taux d'AM greffé en fonction de la température du palier de 7.5 minutes est la même que celle obtenue lors de l'étude similaire avec des paliers de 60 minutes: le taux d'AM greffé sur le PEBD augmente avec la température du palier jusqu'à atteindre un maximum d'environ 1.1 wt% à 230°C. Néanmoins, le taux de greffage en AM obtenu à 230°C pendant 7.5 minutes est légèrement supérieur à celui obtenu à 210°C pendant 60 minutes (1 wt%).

Afin de s'approcher encore un peu plus des conditions expérimentales industrielles d'extrusion réactive, un mélange identique a été réalisé à 230°C mais en réduisant le temps de séjour à 2 minutes. Les propriétés rhéologiques du polymère obtenu sont alors équivalentes à celles du polymère réalisé à la même température avec un temps de séjour de 7.5 minutes (viscosité complexe à 1 rad/s de l'ordre de 18000 Pa.s et des courbes de module G' et G'' qui ne se croisent pas lors d'un balayage en fréquence) et un taux de greffage d'AM d'environ 0.7 wt% a été déterminé par spectroscopie IR.

Avec des temps de séjour en mini-extrudeuse de 7.5 et 2 minutes à une température de 230°C nous sommes donc en mesure de greffer respectivement environ 1.1 et 0.7 wt% d'AM pour des modifications rhéologiques du PEBD équivalentes.

Enfin, un mélange identique PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) + AM a été réalisé dans les conditions expérimentales où le taux d'AM greffé le plus élevé a été obtenu jusqu'ici (1.1 wt% d'AM greffé pour un temps de séjour de 7.5 minutes à 230°C) mais en augmentant la quantité initiale d'AM de 2 à 4 wt%. Une viscosité complexe d'environ 40000 Pa.s a alors été obtenue pour un taux de greffage d'AM de 2.4 wt%. Le PEBD a donc subi des modifications rhéologiques plus importantes que dans le cas du mélange réalisé avec 2 wt% d'AM (viscosité complexe à 1 rad/s d'environ 18000 Pa.s) mais le taux d'AM greffé a été très nettement amélioré.

Pour comparaison, à 160°C pendant une heure, le taux d'AM greffé le plus élevé qui a été obtenu avec le L101 est d'environ 1.3 wt% ($AM_i=2wt\%$) avec 0.2 et 0.4 wt% en peroxyde pour des viscosités complexes à 1 rad/s d'environ 40000 Pa.s. Pour information, au-delà de 0.4 wt% en L101, dans ces conditions expérimentales, l'augmentation de la pression dans la mini-extrudeuse due à la réticulation du polymère est telle que les vis se bloquent. De-même, l'utilisation d'une quantité initiale en AM de 4 wt% en présence de 0.2 wt% en L101 a entraîné une forte réticulation du PEBD qui a provoqué un blocage des vis de la mini-extrudeuse suite à une trop forte augmentation de pression.

Un taux de greffage d'environ 2.4 wt% d'AM sur le PEBD peut donc être obtenu à partir d'un mélange PEBD + Acyl-PINO(0.5wt%) + AM(4wt%) réalisé en mini-extrudeuse avec un temps de séjour de 7.5 minutes à une température de 230°C. La modification rhéologique du polymère est alors équivalente à celle obtenue avec des mélanges PEBD + L101(0.2 ou 0.4wt%) + AM(2wt%) réalisés à 160°C pendant une heure et permettant de greffer seulement 1.3 wt% d'AM.

L'ensemble des résultats obtenus en terme de taux d'AM greffé sur le PEBD en fonction de la viscosité complexe à 1 rad/s est représenté sur la Figure 120.

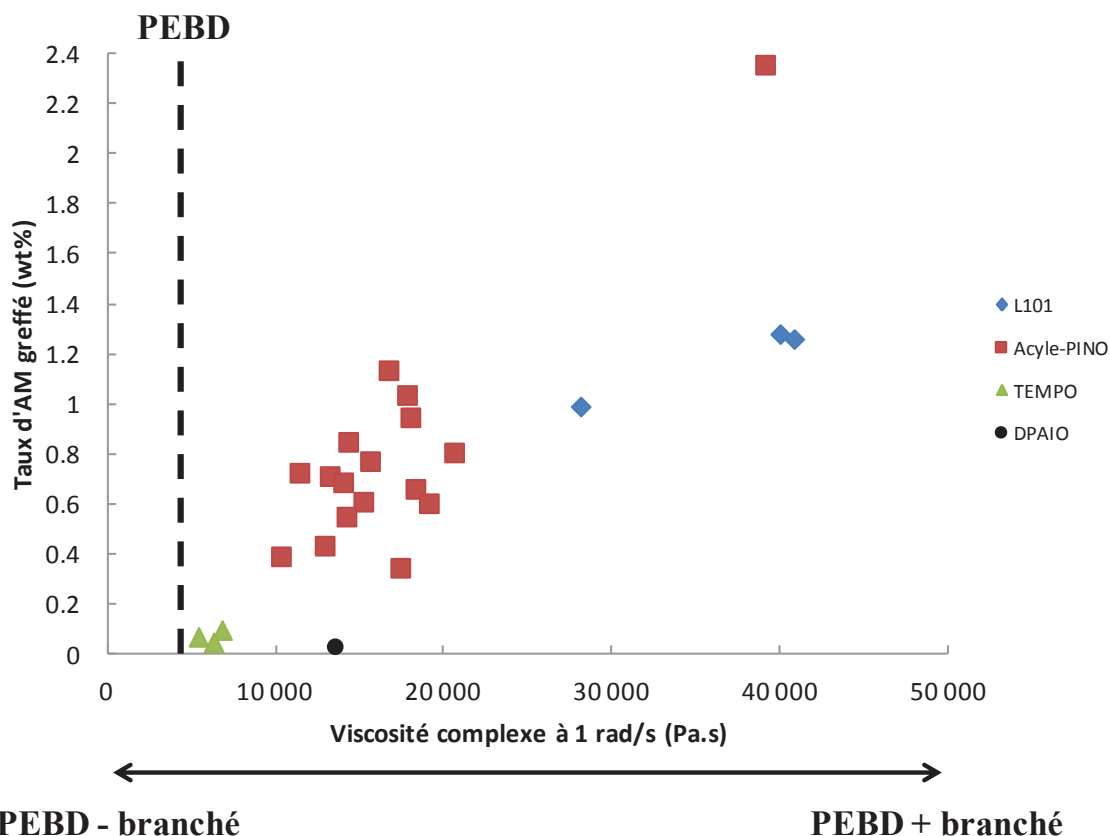


Figure 120: Taux d'AM greffé (wt%) sur le PEBD en fonction de la viscosité complexe à 1 rad/s de tous les mélanges réalisés en mini-extrudeuse avec le L101, l'Acyl-PINO, le TEMPO ou le DPAIO

La Figure 120 illustre bien tout d'abord qu'avec l'Acyl-PINO il est possible de greffer approximativement la même quantité d'AM sur le PEBD qu'avec le L101 tout en modifiant moins les propriétés rhéologiques du polymère (taux d'AM greffé de l'ordre de 1.2 wt% pour des viscosités complexes à 1 rad/s de l'ordre de 18000 et 40000 Pa.s, respectivement). De plus, avec l'Acyl-PINO il est possible de greffer davantage d'AM sur le PEBD (≈ 2.4 wt%) en augmentant la quantité initiale d'AM de 2 à 4 wt% pour une modification des propriétés rhéologiques du PEBD équivalente à celle obtenue avec le L101 (viscosité complexe à 1 rad/s de l'ordre de 40000 Pa.s).

II.5. Analyse GC-MS des extractibles

Les extractibles de tous les mélanges présentés dans cette deuxième partie ont été analysés par GC-MS. Ces analyses ont permis de déterminer les concentrations en Acyl-PINO (éventuellement extrait) et en phtalimide (éventuellement formée) obtenues pour 1 g de chaque mélange. Il a également été calculé pour chaque mélange le rapport phtalimide récupérée dans le solvant d'extraction/phtalimide attendue, la phtalimide attendue correspondant à la concentration théorique obtenue dans le cas où tout l'Acyl-PINO qui a réagi s'était transformé en phtalimide (Tableaux 14 à 17).

Ces résultats ne permettent de dégager que des tendances car la phtalimide ne semble pas stable à haute température. En effet, un mélange PEBD + Phtalimide(0.4wt%) a été réalisé en mini-extrudeuse (nous avons utilisé pour ce mélange le même nombre de mole en phtalimide que celui contenu dans 0.5 wt% d'Acyl-PINO) avec un temps de séjour de 60 minutes à 210°C avant de subir une extraction. L'analyse GC-MS des extractibles a alors révélé le dosage de seulement 2.5% de la quantité de phtalimide attendue dans le cas où l'extraction serait totale. Ce résultat semble indiquer que le protocole d'extraction mis en place ne permet pas d'extraire efficacement la phtalimide ou bien que celle-ci est éliminée à haute température au cours du mélange en mini-extrudeuse et/ou pendant l'analyse GC-MS.

Tableau 14: Résultats des dosages GC-MS des espèces extraites des différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse lors de l'étude de l'influence de la concentration en Acyl-PINO

PEBD	Acyl-PINO (wt%)	AM (wt%)	T (°C)	t (min)	Acyl-PINO extrait pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée / Phtalimide attendue (%)
5g	0.5	0	110	20	67	0.000	0
5g	1	0	190	60	20	0.027	5
5g	0.125	2	190	60	0	0.000	0
5g	0.25	2	190	60	0	0.009	5
5g	0.5	2	190	60	3	0.018	5

Le Tableau 14 montre tout d'abord que pour le mélange réalisé à 110°C pendant 20 minutes il n'y a pas de phtalimide dans le solvant d'extraction et nous avons extrait environ 70 wt% de l'Acyl-PINO contenu dans le polymère. Une température trop faible n'entraîne donc pas la décomposition totale de l'Acyl-PINO (ce qui pourrait expliquer dans ce cas pourquoi il ne se forme pas de phtalimide). En effet, l'analyse GC-MS des extractibles correspondant au

mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) porté à 190°C pendant une heure a révélé l'extraction de seulement 20 wt% d'Acyl-PINO, ce qui montre qu'il s'est davantage décomposé à 190°C qu'à 110°C. Cette analyse a aussi montré que l'extraction permettait la récupération de 0.027 wt% de phtalimide. Néanmoins, cette quantité de phtalimide récupérée ne représente que 5% de celle que nous aurions dû obtenir dans le cas où tout l'Acyl-PINO qui s'est décomposé formerait exclusivement de la phtalimide, ce qui est sans doute la conséquence de son évaporation ou de sa destruction au cours de la réaction.

En ce qui concerne les mélanges PEBD + Acyl-PINO + AM(2wt%) réalisés à 190°C pendant une heure mais avec des concentrations croissantes en Acyl-PINO (0.125, 0.25 et 0.5 wt%), nous remarquons que la quantité d'Acyl-PINO extraite est nulle dans les deux premiers cas et de 3 wt% dans le cas où la concentration initiale est la plus élevée (Tableau 14). Nous remarquons également que la quantité de phtalimide récupérée croît avec la concentration en Acyl-PINO (0, 0.009 et 0.018 wt%, respectivement). En-dessous d'une certaine quantité initiale d'Acyl-PINO (ici 0.5 wt%) présente dans le mélange, il n'en reste plus assez au bout d'une heure à 190°C pour être extrait et dosé par GC-MS. De la même façon, dans le premier mélange à 0.125 wt% en Acyl-PINO la quantité de phtalimide récupérée doit être tellement faible qu'elle ne doit pas être détectable. Passé ce seuil de détectabilité, la quantité de phtalimide récupérée augmente avec la concentration en Acyl-PINO mais reste toutefois très faible par rapport à la quantité attendue (dosage de seulement 5% de la phtalimide attendue).

Tableau 15: Résultats des dosages GC-MS des espèces extraites des différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse lors de l'étude de l'influence de la température pour un temps de séjour d'une heure

PEBD	Acyl-PINO (wt%)	AM (wt%)	T (°C)	t (min)	Acyl-PINO extrait pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée / Phtalimide attendue (%)
5g	0.5	2	170	60	23	0.009	3
5g	0.5	2	190	60	3	0.018	5
5g	0.5	2	210	60	0	0.099	28
5g	0.5	2	230	60	0	0.036	10
5g	0.5	2	250	60	0	0.018	5

Pour les mélanges correspondants à l'étude de l'influence de la température pour un temps de séjour de 60 minutes (Tableau 15), la quantité d'Acyl-PINO extraite diminue avec la température (23 et 3 wt% pour T=170°C et 190°C, respectivement) jusqu'à être nulle à partir de 210°C ce qui indique que la quasi totalité de l'Acyl-PINO s'est décomposée au bout d'une heure à une température supérieure ou égale à 190°C. La quantité de phtalimide récupérée

ainsi que le rapport phtalimide récupérée/phtalimide attendue augmentent avec la température jusqu'à 210°C puis diminuent pour des températures de 230 et 250°C. Ce résultat semble indiquer qu'à partir de 230°C une partie de la phtalimide récupérée est dégradée thermiquement.

Tableau 16: Résultats des dosages GC-MS des espèces extraites des différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse lors de l'étude de l'influence du temps de séjour à 190°C

PEBD	Acyl-PINO (wt%)	AM (wt%)	T (°C)	t (min)	Acyl-PINO extrait pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée / Phtalimide attendue (%)
5g	0.5	2	190	7.5	15	0.009	3
5g	0.5	2	190	15	10	0.009	3
5g	0.5	2	190	30	2	0.009	3
5g	0.5	2	190	60	3	0.018	5
5g	0.5	2	190	120	0	0.036	10

En ce qui concerne les mélanges réalisés à 190°C mais avec un temps de séjour variant de 7.5 à 120 minutes (Tableau 16), la quantité d'Acyl-PINO extraite diminue avec le temps de séjour. En effet, plus le temps de séjour est élevé, plus la quantité d'Acyl-PINO qui va pouvoir se décomposer sera importante. Nous remarquons cependant que la quantité d'Acyl-PINO extraite est sensiblement la même et très faible (≈ 3 wt%) pour des temps de séjour de 30 et 60 minutes à 190°C (Tableau 16). Il semble donc que la quasi totalité de l'Acyl-PINO soit décomposée au bout de 30 minutes à 190°C en présence d'AM. La quantité de phtalimide récupérée (0.009 wt%) est la même pour des temps de séjour de 7.5, 15 et 30 minutes à 190°C puis elle augmente jusqu'à 0.036 wt% pour des temps de séjour plus long ($t=120$ min). Le rapport phtalimide récupérée/phtalimide attendue semble suivre la même évolution mais reste toutefois faible ($<10\%$).

Tableau 17: Résultats des dosages GC-MS des espèces extraites des différents mélanges réalisés en mini-extrudeuse lors de l'étude de l'influence de la température pour un temps de séjour de 7.5 minutes

PEBD	Acyl-PINO (wt%)	AM (wt%)	T (°C)	t (min)	Acyl-PINO extrait pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée pour 1g de PEBD (wt%)	Phtalimide récupérée / Phtalimide attendue (%)
5g	0.5	2	190	7.5	15	0.009	3
5g	0.5	2	210	7.5	6	0.018	5
5g	0.5	2	230	7.5	1	0.036	10
5g	0.5	2	250	7.5	0	0.027	8
5g	0.5	2	230	2	4	0.009	3

Enfin, il se dégage des tendances équivalentes pour les mélanges réalisés avec un temps de séjour de 7.5 minutes à différentes températures (Tableau 17): la quantité d'Acyl-PINO extraite diminue avec la température (15, 6, 1 et 0 wt% pour une température de 190, 210, 230 et 250°C) pendant que la quantité de phtalimide récupérée augmente jusqu'à 230°C avant de diminuer pour une température de 250°C.

En conclusion, la quantité d'Acyl-PINO extraite semble généralement d'autant plus faible que la température et le temps de séjour sont élevés ce qui est le comportement attendu pour un clivage thermique. Une décomposition quasi totale de 0.5 wt% d'Acyl-PINO a été observée au bout de 30 minutes à 190°C et 7.5 minutes à 230°C. Parallèlement, la quantité de phtalimide récupérée est globalement d'autant plus élevée que la température et le temps de séjour sont élevés bien qu'une grande partie du composé soit perdue au cours de la réaction. Néanmoins, pour des temps de séjour en mini-extrudeuse de 60 et 7.5 minutes il a été observé une diminution de la quantité de phtalimide récupérée à partir d'une température de 230 et 250°C respectivement, soit à cause d'une dégradation thermique de la phtalimide, soit parce que son évaporation a été plus importante.

Ce comportement de la phtalimide ne permet pas de valider le mécanisme de décomposition thermique de l'Acyl-PINO s'orientant préférentiellement vers une rupture de la liaison N-OC. Une étude approfondie sur molécules modèles (exemple le pentadécane pour simuler le PE) en utilisant une autre technique d'analyse comme par exemple une HPLC couplée spectrométrie de masse pourrait apporter plus d'informations. Nous limiterions dans ce cas les modifications chimiques éventuelles que nous pouvons apporter aux extractibles en les injectant à haute température en GC-MS.

II.6. Etude du greffage d'AM sur le PEBD en présence d'autres alcoxyamines

II.6.1. Lauryl-PINO

Afin d'améliorer la miscibilité de l'alcoxyamine dans le PEBD fondu et la compréhension de son mécanisme de décomposition, la molécule de Lauryl-PINO (Figure 121) a été synthétisée pour notre étude.

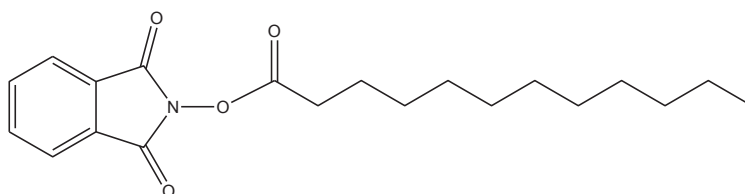


Figure 121: Lauryl-PINO

La décomposition thermique de cette molécule devrait s'effectuer en partie par rupture homolytique de la liaison N-OC, entraînant la formation d'un radical aminyle et d'un radical alcoyle, qui par abstraction d'atome d'hydrogène entraîneront la formation de phthalimide et d'acide laurique. Puis, par rupture de la liaison NO-C il y aura la formation de N-hydroxyphthalimide et d'aldéhyde laurique après abstraction d'atome d'hydrogène (Figure 122).

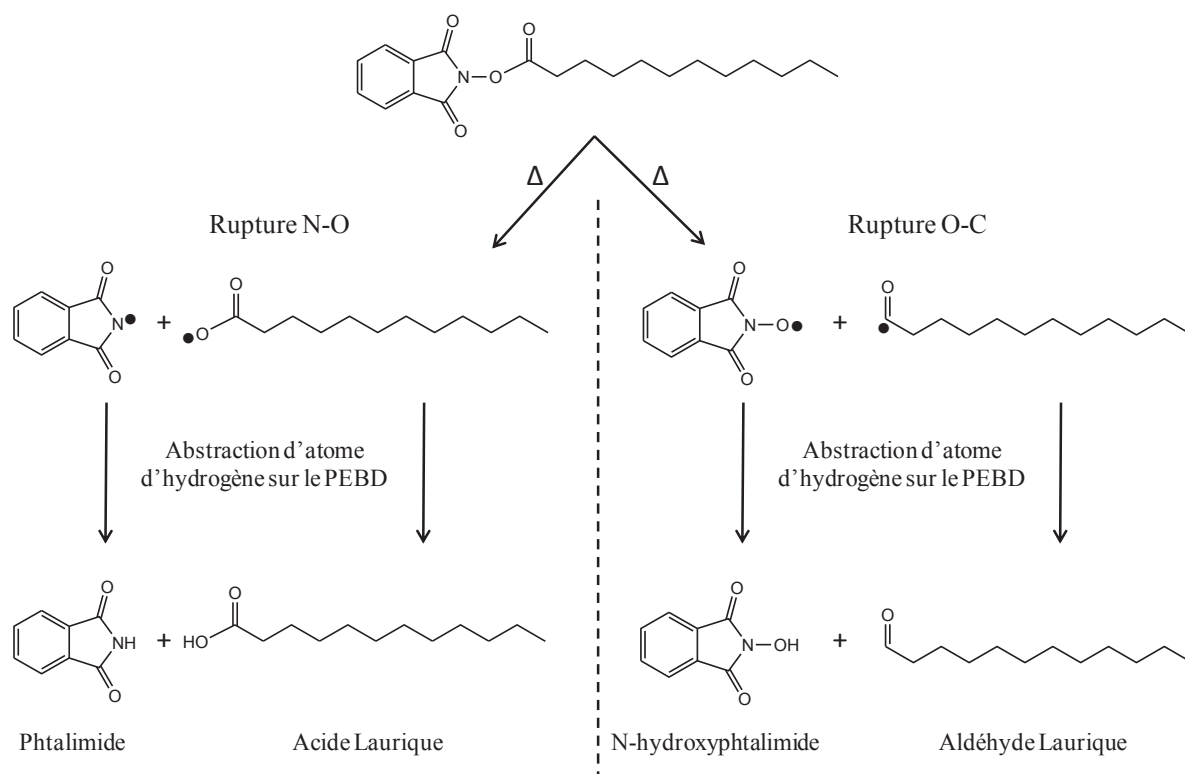


Figure 122: Mécanisme supposé de décomposition thermique du Lauryl-PINO

Les présences éventuelles d'acide laurique et d'aldéhyde laurique constituent un autre avantage du Lauryl-PINO par rapport à l'Acyl-PINO car ces espèces devraient être extractibles voire dosables en GC-MS alors que les produits correspondants de l'Acyl-PINO sont instables et/ou très volatils.

Nous avons réalisé un mélange PEBD + Lauryl-PINO(0.9wt%) + AM(2wt%) dans les conditions expérimentales où le taux d'AM greffé le plus élevé a été obtenu avec l'Acyl-PINO à savoir un temps de séjour de 7.5 minutes à 230°C. Nous avons utilisé dans ce mélange un nombre de mole de Lauryl-PINO identique à celui contenu dans 0.5 wt% d'Acyl-PINO.

Un taux d'AM greffé de l'ordre de 1 wt% et une viscosité complexe à 1 rad/s d'environ 26000 Pa.s ont alors été obtenus. Pour comparaison, dans les mêmes conditions expérimentales avec l'Acyl-PINO, un taux d'AM greffé approximativement équivalent (1.1 wt%) a été obtenu. Cependant, la viscosité complexe à 1 rad/s était inférieure à celle obtenue avec le Lauryl-PINO (≈ 17000 Pa.s). Le Lauryl-PINO semble donc entraîner plus de modifications rhéologiques du PEBD à 230°C pendant 7.5 minutes qu'un nombre de mole équivalent d'Acyl-PINO dans les mêmes conditions expérimentales.

L'analyse GC-MS des extractibles du mélange réalisé avec le Lauryl-PINO a révélé la présence de phthalimide (même quantité extraite que pour le mélange réalisé avec l'Acyl-PINO = 0.036 wt%), d'acide laurique et d'aldéhyde laurique (Figure 123).

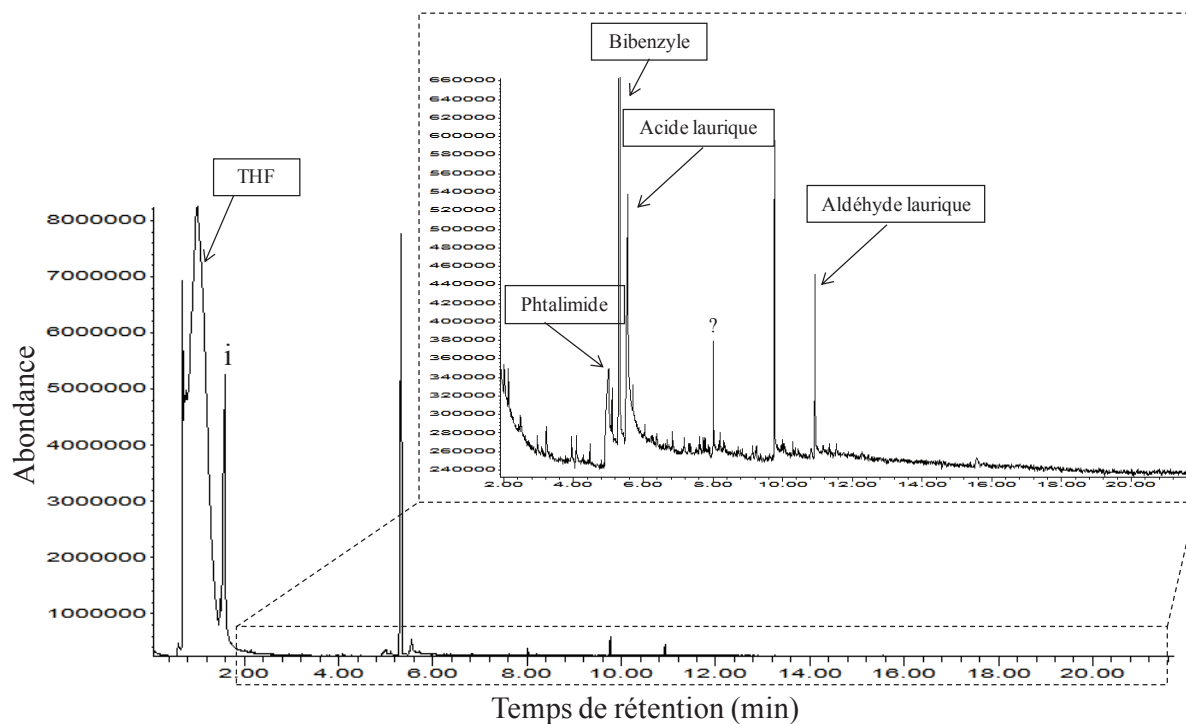
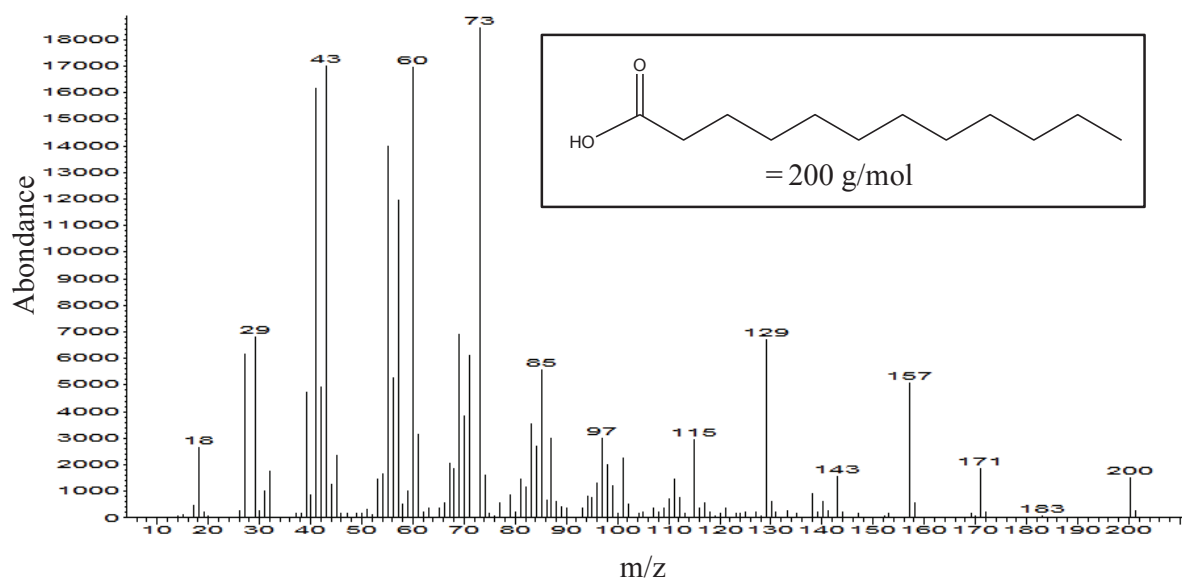
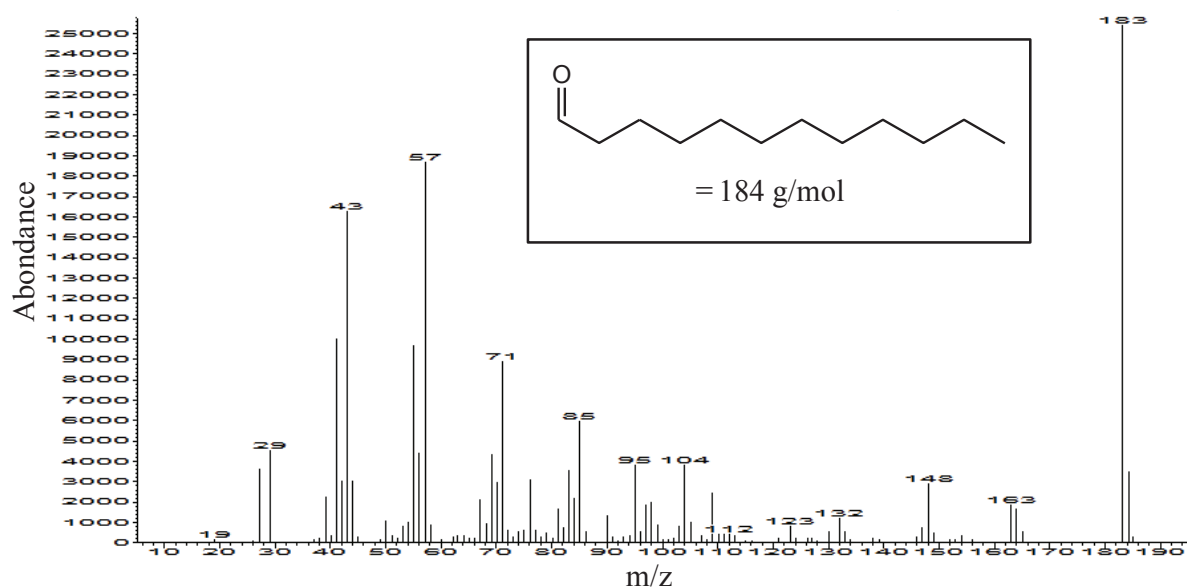


Figure 123: Chromatogramme des extractibles du mélange PEBD + Lauryl-PINO(0.9wt%)+AM(2wt%) porté à 230°C pendant 7.5 minutes en mini-extrudeuse
i=impureté du solvant

Le signal correspondant à la phthalimide ($t \approx 5$ min) a été identifié à l'aide de son spectre de masse (Figure 100). De la même façon, les attributions des pics correspondants à l'acide laurique ($t \approx 5.6$ min) et à l'aldéhyde laurique ($t \approx 10.9$) ont pu être réalisées grâce à leur spectre de masse (Figures 124 et 125 respectivement).

Figure 124: Spectre de masse du pic à $t \approx 5.6$ min (Figure 123)Figure 125: Spectre de masse du pic à $t \approx 10.9$ min (Figure 123)

Le spectre de masse (Figure 126) du pic situé à un temps de rétention d'environ 9.8 minutes sur la Figure 123 pourrait correspondre au produit résultant d'une réaction de couplage entre un radical aminyle et un radical alkyle issus d'une décomposition thermique du Lauryl-PINO, suivant une rupture homolytique entre les atomes d'azote et d'oxygène (cf. mécanisme Figure 127).

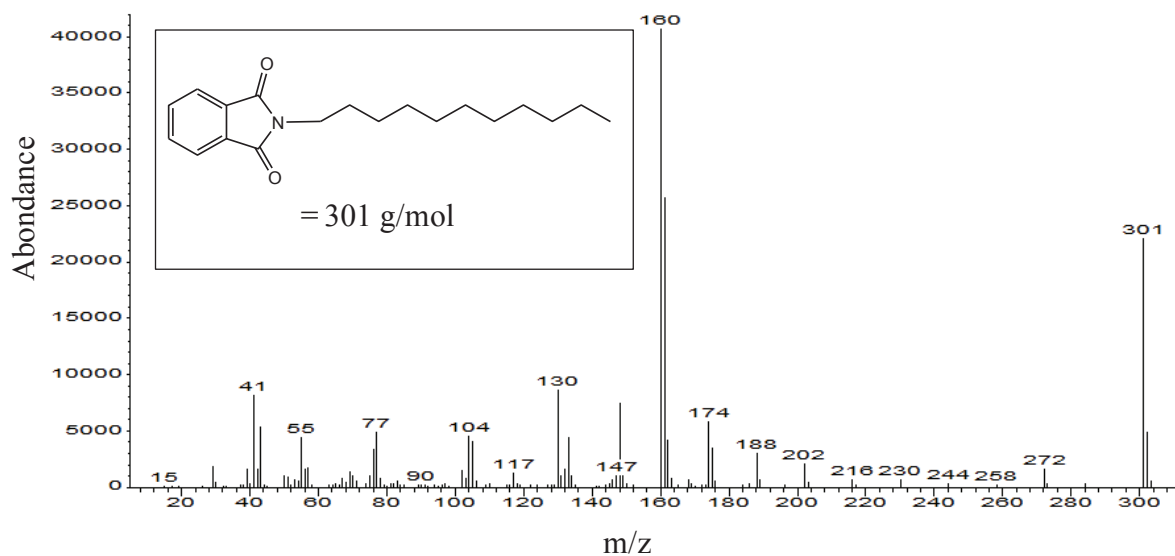
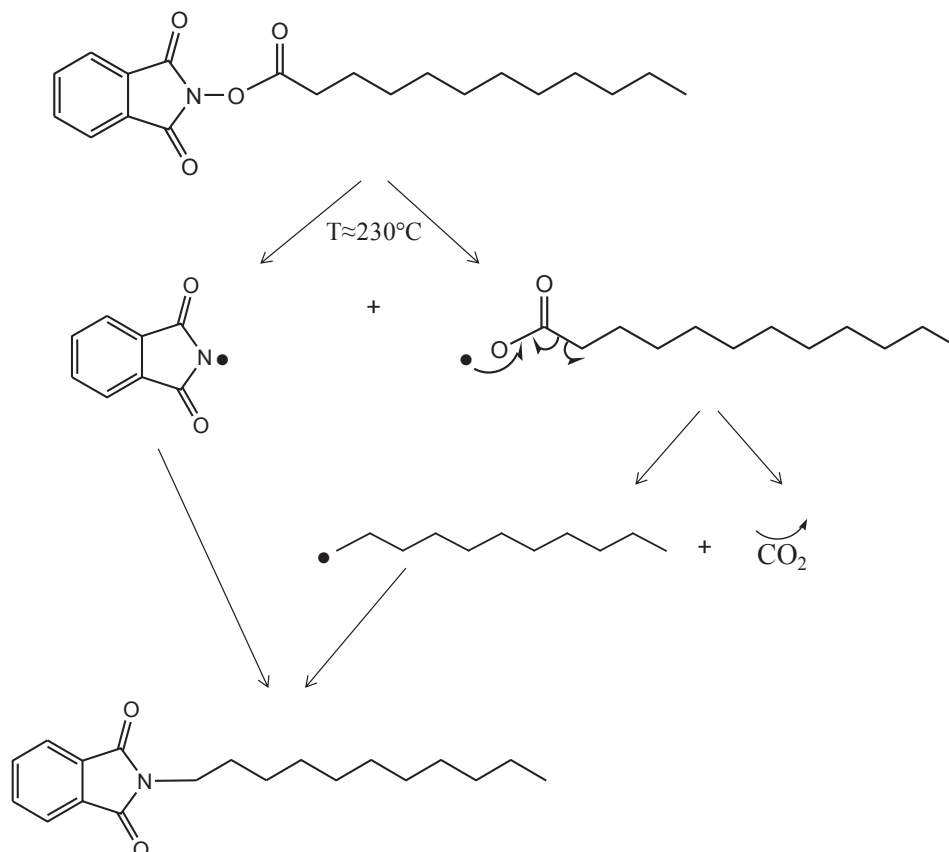
Figure 126: Spectre de masse du pic à $t \approx 9.8$ min (Figure 123)

Figure 127: Mécanisme supposé de décomposition thermique du Lauryl-PINO suivant une rupture homolytique entre les atomes d'azote et d'oxygène puis réaction de couplage des radicaux aminyle et alkyle résultants

Le dernier pic de la Figure 123 situé à un temps de rétention d'environ 8 minutes (mis en évidence par un point d'interrogation) n'a pas pu être identifié à partir de son spectre de masse.

L'ensemble de ces résultats semblent donc indiquer que le mécanisme de décomposition thermique du Lauryl-PINO se fait à la fois par rupture de la liaison N-OC (présence dans les extractibles de phthalimide et d'acide laurique) mais également par rupture de la liaison NO-C (présence d'aldéhyde laurique dans les extractibles).

Que ce soit pour le Lauryl-PINO où l'Acyl-PINO il paraît difficile avec les données dont nous disposons de mettre en évidence une voie préférentielle de décomposition thermique de ces produits mais il apparaît clairement que ce type de composé permet d'avoir plus de « témoins » des réactions envisageables que l'Acyl-PINO par exemple.

Une étude plus approfondie sur molécules modèles (ex: pentadécane) en utilisant par exemple une HPLC couplée spectrométrie de masse déjà suggérée dans le cas de l'Acyl-PINO paraît également nécessaire avec le Lauryl-PINO afin de valider ou non certains chemins réactionnels et de quantifier les composés obtenus.

II.6.2. Irgatec CR76

Psarreas et coll.^[2] ont utilisé une alcoxyamine appelée Irgatec CR76 (NOR - Figure 128), vendue par Ciba, lors de la production de polypropylène à rhéologie contrôlée (Controlled-Rheology PolyPropylene = CRPP) en mélangeur interne type Rheomix afin de comparer son efficacité avec celle du peroxyde L101. Les CRPP sont des polypropylènes pour lesquels la dégradation par β -scission est maîtrisée à l'aide d'un amorceur (L101 ou NOR), c'est-à-dire les caractéristiques moléculaires du polymère (masse molaire moyenne, distribution des masses molaires), afin de lui conférer les propriétés rhéologiques et mécaniques adaptées à l'application visée.

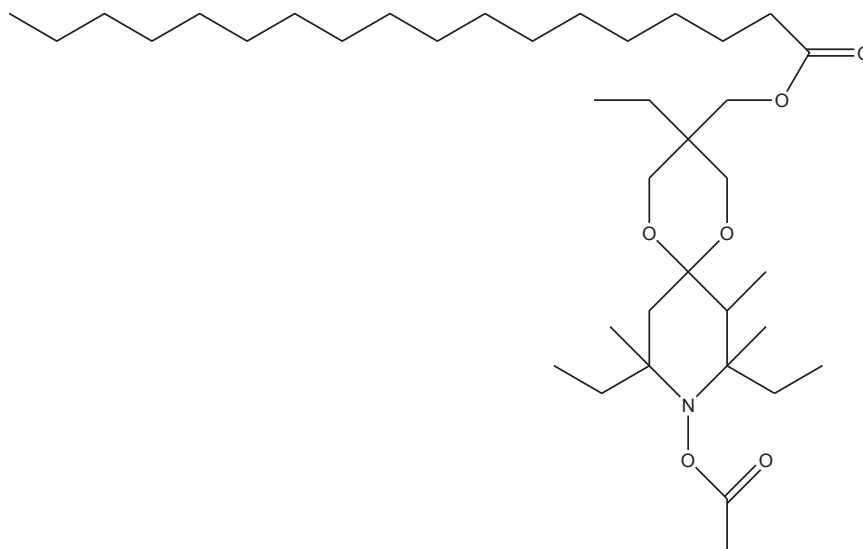


Figure 128: Structure chimique de l'Irgatec CR76

Il ressort alors de cette étude qu'il n'y a pas de grandes différences entre l'utilisation de 0.75 wt% de L101 ou de NOR à 290°C avec un temps de séjour de 5 minutes: les masses molaires et les distributions de masses molaires sont voisines ($M_n=20600$ et 17300 g/mol, $IP=7.1$ et 8.5 , respectivement). Les analyses de MFI ont également suggéré que le NOR est plus efficace à $T=250^\circ\text{C}$ qu'à $T=290^\circ\text{C}$ ($MFI=5.8$ et 20.6 , respectivement).

Nous avons donc voulu étudier le greffage d'AM sur notre PEBD dans nos conditions expérimentales (temps de séjour en mini-extrudeuse de 7.5 minutes à 230°C) à l'aide de l'Irgatec CR76 afin de le comparer à l'Acyl-PINO. Comme dans le cas du Lauryl-PINO, nous nous sommes placés dans les meilleures conditions de greffage en ce qui concerne l'Acyl-PINO.

Nous avons réalisé un mélange PEBD + CR76(1.6wt%) + AM(2wt%) dans lequel le nombre de mole de CR76 est égale à celui contenu dans 0.5 wt% d'Acyl-PINO. Nous avons alors obtenu lors du balayage en fréquence à 160°C une fréquence de croisement des modules G' et G'' de 0.6 rad/s et une viscosité complexe à 1 rad/s d'environ 17000 Pa.s pour un taux de greffage en AM de 0.3 wt%. Dans nos conditions expérimentales (230°C pendant 7.5 minutes), l'Irgatec CR76 modifie donc moins les propriétés rhéologiques du PEBD que l'Acyl-PINO (viscosité complexe à 1 rad/s identique mais avec l'Acyl-PINO les modules G' et G'' ne se croisent pas lors du balayage en fréquence) mais ne permet de greffer que très peu d'AM sur le PE. Il semblerait donc que l'Irgatec CR76 ne soit pas efficace à $T=230^\circ\text{C}$ avec un temps de séjour de 7.5 minutes: la température n'est probablement pas assez élevée ce qui explique pourquoi Psarreas et coll.^[2] ont travaillé à $T=250$ et 290°C .

CONCLUSION

Il a été montré dans ce chapitre que l'Acyl-PINO, où plutôt les radicaux issus de sa décomposition thermique, sont des abstracteurs d'atome d'hydrogène sur le PEBD. En effet, après extraction au THF sur film mince d'un mélange PEBD + Acyl-PINO(1wt%) réalisé à 190°C pendant une heure en mini-extrudeuse, des signaux caractéristiques de l'Acyl-PINO à la fois en RMN ^1H et en spectroscopie IR laissent supposer qu'une partie de celui-ci est greffée sur le PEBD sans modification notable des propriétés rhéologiques du polymère.

De plus, dans des conditions similaires mais en présence de TEMPO (ratio molaire Acyl-PINO/TEMPO = 1/4 ou 1/6), le greffage d'environ 16% de la quantité de TEMPO ajoutée a été mis en évidence.

En présence de 2 wt% d'AM et en jouant sur les conditions expérimentales (concentration en Acyl-PINO de 0.5 wt% et temps de séjour en mini-extrudeuse compris entre 7.5 et 60 minutes à une température comprise entre 190 et 230°C) nous avons également montré que l'Acyl-PINO permet de greffer approximativement la même quantité d'AM sur le PEBD que le peroxyde L101 tout en modifiant moins les propriétés rhéologiques du polymère (taux maximum d'AM greffé de l'ordre de 1.2 wt% pour des viscosités complexes à 1 rad/s de l'ordre de 18000 et 40000 Pa.s avec l'Acyl-PINO et le L101, respectivement). De plus, il est possible avec l'Acyl-PINO de greffer davantage d'AM sur le PEBD (jusqu'à ≈ 2.4 wt%) en augmentant la quantité initiale d'AM de 2 à 4 wt% pour une modification des propriétés rhéologiques du PEBD équivalente à celle obtenue lors du greffage de 1.2 wt% d'AM avec le L101.

Néanmoins, des incertitudes demeurent sur le mécanisme de décomposition de l'Acyl-PINO à haute température. Des analyses GC-MS d'extractibles ont montré que les quantités d'Acyl-PINO extraites et de phthalimide récupérée par extraction semblent respectivement d'autant plus faibles et élevées que la température et le temps de séjour sont élevés. Cependant, le dosage de phthalimide par GC-MS n'a pas permis de valider un mécanisme de décomposition thermique de l'Acyl-PINO qui met en jeu préférentiellement une rupture de la liaison N-OC. Le manque de stabilité thermique de la phthalimide à haute température est probablement à

l'origine d'une élimination de celle-ci lors du mélange en extrudeuse et/ou lors de l'analyse GC-MS.

L'utilisation du Lauryl-PINO à la place de l'Acyl-PINO (à nombre de mole équivalent) pour améliorer la miscibilité du produit dans le polymère fondu n'a pas permis d'atteindre un meilleur taux d'AM greffé sur le PEBD. En effet, un taux d'AM greffé (≈ 1 wt%) est obtenu quelle que soit l'alcoxyamine utilisée pour un temps de séjour de 7.5 minutes à 230°C. Cependant, les modifications rhéologiques apportées au PEBD par le Lauryl-PINO ont été plus importantes qu'avec l'Acyl-PINO (viscosité complexe à 1 rad/s d'environ 26000 Pa.s et 17000 Pa.s, respectivement). Cependant, l'étude du Lauryl-PINO a tout de même permis de mettre en évidence que sa décomposition thermique s'effectue à la fois par rupture homolytique des liaisons N-OC (présence dans les extractibles de phthalimide et d'acide laurique) et NO-C (présence dans les extractibles d'aldéhyde laurique). Une étude plus approfondie sur molécules modèles en utilisant une autre technique d'analyse comme une HPLC couplée spectrométrie de masse pourrait affiner les interprétations mécanistiques sans avoir à injecter les extractibles à haute température en GC-MS.

La possibilité de substitution du peroxyde L101 par de l'Acyl-PINO dans le cadre du greffage d'AM sur le PEBD en voie fondu ayant été mise en évidence, il serait désormais intéressant de sonder le greffage d'AM en présence d'Acyl-PINO sur une autre polyoléfine telle que le PP, voire sur d'autres thermoplastiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Chaudhary, B. I.; Chopin, L.; Klier, J. Nitroxyls for Scorch Suppression, Cure Control, and Functionalization in Free-Radical Crosslinking of Polyethylene. *Polymer Engineering and Science* **2007**, *47*, 50-61.
- [2] Psarreas, A.; Tzoganakis, C.; McManus, N.; Penlidis, A. Nitroxide-Mediated Controlled Degradation of Polypropylene. *Polymer Engineering and Science* **2007**, *47*, 2118-2123.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons étudié la modification chimique du polyéthylène basse densité (PEBD) par greffage radicalaire d'un monomère polaire tel que l'anhydride maléique (AM), à haute température en voie fondu et en présence d'un abstracteur d'atome d'hydrogène, peroxyde L101 et/ou d'un radical nitroxyle, ou d'une alcoxyamine correspondante (TEMPO, DPAIO ou Acyl-PINO).

Le mélange de ces réactifs à haute température génère un ensemble complexe de réactions radicalaires au cours des procédés de greffage. Ces différentes réactions radicalaires vont donc avoir un impact, voire permettre de contrôler, plusieurs caractéristiques des polymères obtenus. D'un point de vue applicatif, les paramètres sur lesquels nous souhaiterions pouvoir intervenir sont le taux de greffage et la structure ramifiée des polymères modifiés.

Du point de vue des rôles que peuvent jouer les radicaux nitroxyle présents dans les mélanges, ils peuvent avoir un comportement conventionnel d'agent de terminaison éventuellement réversible ou bien, ce qui est moins étudié dans la littérature, un rôle d'agent d'abstracteur d'atome d'hydrogène. Ces différents comportements ont été étudiés ici et partiellement mis en évidence suivant la nature chimique du radical nitroxyle utilisé.

Ainsi, le rôle d'agent de terminaison a été illustré par la diminution drastique des réactions de couplage des macroradicaux de PE en présence de radicaux nitroxyle et de peroxydes. La réaction de réticulation du PEBD par les peroxydes conventionnels est bien connue. Ainsi, à 160°C en mini-extrudeuse en présence de 0.8 wt% de L101 on obtient un matériau réticulé. Dans ces mêmes conditions expérimentales, l'ajout d'une quantité suffisante de TEMPO (ratio molaire $L101/TEMPO \leq 1/2$) permet de bloquer la réaction de réticulation du PEBD. La RMN 1H a permis de montrer que le TEMPO joue bien le rôle de piège à radicaux et se greffe préférentiellement sur un carbone secondaire du PEBD avec une efficacité de l'ordre de 30%. Une partie du TEMPO semble toutefois éliminée à haute température via une réaction secondaire avec les radicaux issus de la décomposition du L101 et/ou via un phénomène d'évaporation.

L'ajout d'AM (1 wt%) dans le mélange PEBD + L101(0.8 wt%) + TEMPO (ratio molaire L101/TEMPO=1/2) a alors permis de greffer à 160°C environ 0.26 wt% d'AM sur le PEBD sans modification notable des propriétés rhéologiques du mélange.

Une étude similaire a été menée en présence du radical nitroxyle DPAIO. Dans les conditions expérimentales où le PEBD réticule à 160°C en présence de L101 (0.8wt%), l'ajout d'une quantité suffisante de DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO \leq 1/1) permet également de bloquer la réaction de réticulation du PEBD. Le DPAIO semble toutefois réagir préférentiellement avec le L101 (et ses produits de décomposition) au cours du mélange à haute température plutôt que de se greffer sur le PEBD. Néanmoins, un greffage d'environ 0.4 wt% de DPAIO dans un mélange qui en contenait initialement environ 2.1 wt% a pu être déterminé. Cependant, un effort de recherche reste à mener afin de déterminer sous quelle forme se greffe le DPAIO sur le PEBD.

L'ajout d'AM (2 wt%) dans le mélange PEBD + L101(0.8 wt%) + DPAIO (ratio molaire L101/DPAIO=1/4) a alors permis de bloquer la réticulation du PEBD à 160°C tout en greffant environ 0.34 wt% d'AM.

Les taux de greffage obtenu en AM sur le PEBD en présence de L101 et de TEMPO ou de DPAIO semblent indiquer qu'une partie du monomère est éliminée via des réactions secondaires comme par exemple une réaction avec les radicaux issus de la décomposition du peroxyde et/ou via un phénomène d'évaporation à haute température. Un travail d'optimisation de la réaction de greffage de l'AM sur le PEBD en présence de L101 et de radicaux nitroxyle reste à mener dans cette voie.

Enfin, il a été montré que l'Acyl-PINO, où plutôt les radicaux issus de sa décomposition thermique, sont abstracteurs d'atome d'hydrogène sur le PEBD. En présence de 2 wt% d'AM et en jouant sur les conditions expérimentales (notamment la concentration en Acyl-PINO, la température et le temps de séjour en mini-extrudeuse), l'Acyl-PINO permet de greffer approximativement la même quantité d'AM sur le PEBD que le L101 tout en modifiant moins les propriétés rhéologiques du PEBD. De plus, il est possible avec l'Acyl-PINO de greffer davantage d'AM sur le PEBD en augmentant la quantité initiale d'AM (ce qu'il n'est pas possible de faire avec le L101 dans nos conditions expérimentales) pour une modification des propriétés rhéologiques du PEBD équivalente à celle obtenue avec le L101.

Néanmoins, des incertitudes demeurent sur le mécanisme de décomposition thermique de l'Acyl-PINO permettant la réaction de greffage de l'AM sur le PEBD. L'utilisation du Lauryl-PINO comme substitut de l'Acyl-PINO n'a pas permis d'atteindre un meilleur taux d'AM

greffé sur le PEBD. Cependant, l'étude du Lauryl-PINO a tout de même permis de mettre en évidence que sa décomposition thermique s'effectue à la fois par rupture homolytique des liaisons N-OC et NO-C. A ce stade, une étude plus approfondie sur molécules modèles comme par exemple le pentadécane, en utilisant une autre technique d'analyse comme une HPLC couplée spectrométrie de masse pourrait affiner les interprétations mécanistiques.

La possibilité de substitution du peroxyde L101 par de l'Acyl-PINO dans le cadre du greffage d'AM sur le PEBD en voie fondu ayant été mise en évidence, il serait désormais intéressant de sonder le greffage d'AM en présence d'Acyl-PINO sur une autre polyoléfine telle que le PP, voire sur d'autres thermoplastiques.

Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxyle et/ou d'alcoxyamines

Résumé :

Ce travail porte sur le greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur un polyéthylène basse densité, en voie fondu, et en présence d'un abstracteur d'atome d'hydrogène. L'utilisation des radicaux nitroxyle, comme agent de terminaison, en présence d'un peroxyde a permis de bloquer la réaction de réticulation du polyéthylène, réaction secondaire fréquemment rencontrée lors de l'utilisation de radicaux peroxyde, tout en permettant le greffage d'une faible quantité d'anhydride maléique. L'élimination d'une partie de l'anhydride maléique et des radicaux nitroxyle via des réactions secondaires à haute température semble toutefois inévitable. La substitution du peroxyde par une alcoxyamine dans le rôle d'abstracteur d'atome d'hydrogène a alors permis d'atteindre des taux de greffage en anhydride maléique supérieurs pour une modification des propriétés rhéologiques du polyéthylène équivalente. Néanmoins, des incertitudes demeurent encore sur le mécanisme de décomposition thermique de cette alcoxyamine permettant la réaction de greffage.

Free radical melt grafting of maleic anhydride onto polyethylene in presence of nitroxide radicals and/or alkoxyamines

Summary :

This work deals with melt grafting of maleic anhydride onto low density polyethylene using radical initiators which are able to abstract hydrogen from the polyolefin backbone. The use of a nitroxide radical as a termination reagent in presence of peroxide allowed to prevent the polyethylene crosslinking during the maleic anhydride grafting. Indeed, the polyethylene crosslinking is the main side reaction but the elimination of a small proportion of the reagents (monomer and nitroxide radical) through other side reactions seems to be unavoidable. The peroxide substitution by an alkoxyamine led to a higher grafted maleic anhydride rate for the same polyethylene rheological modification. Nevertheless, the thermal decomposition mechanism of the alkoxyamine which makes the grafting reaction possible is still uncertain.

Discipline : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, spécialité Matériaux Polymères

Mots-clés :

Polyéthylène, Anhydride maléique, Greffage radicalaire, Radical nitroxyle, Alcoxyamine

Keywords :

Polyethylene, Maleic anhydride, Free radical grafting, Nitroxide radical, Alkoxyamine

Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@Lyon1) - UMR CNRS 5223

Bât. Polytech'Lyons, 4ème étage

15 Bd A. Latarjet

Université Claude Bernard - Lyon 1

69622 Villeurbanne Cedex (FRANCE)